

GAUBERT

cat

NOTICE
SUR LES
TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. PAUL GAUBERT

Sous-Directeur du Laboratoire de Minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle.

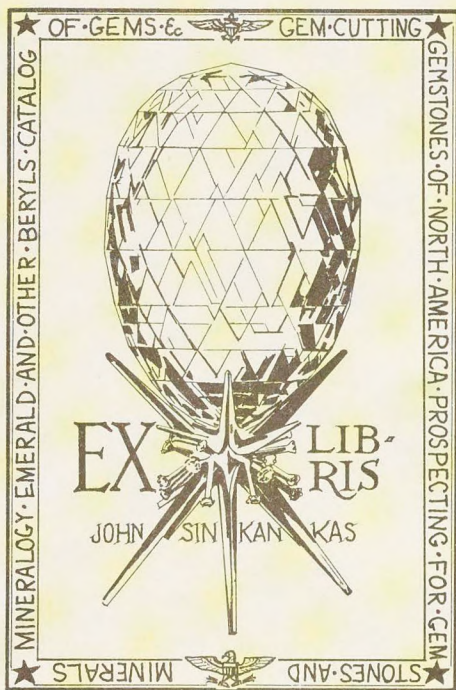


SENS

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

1, RUE DE LA BERTAUCHE, 1

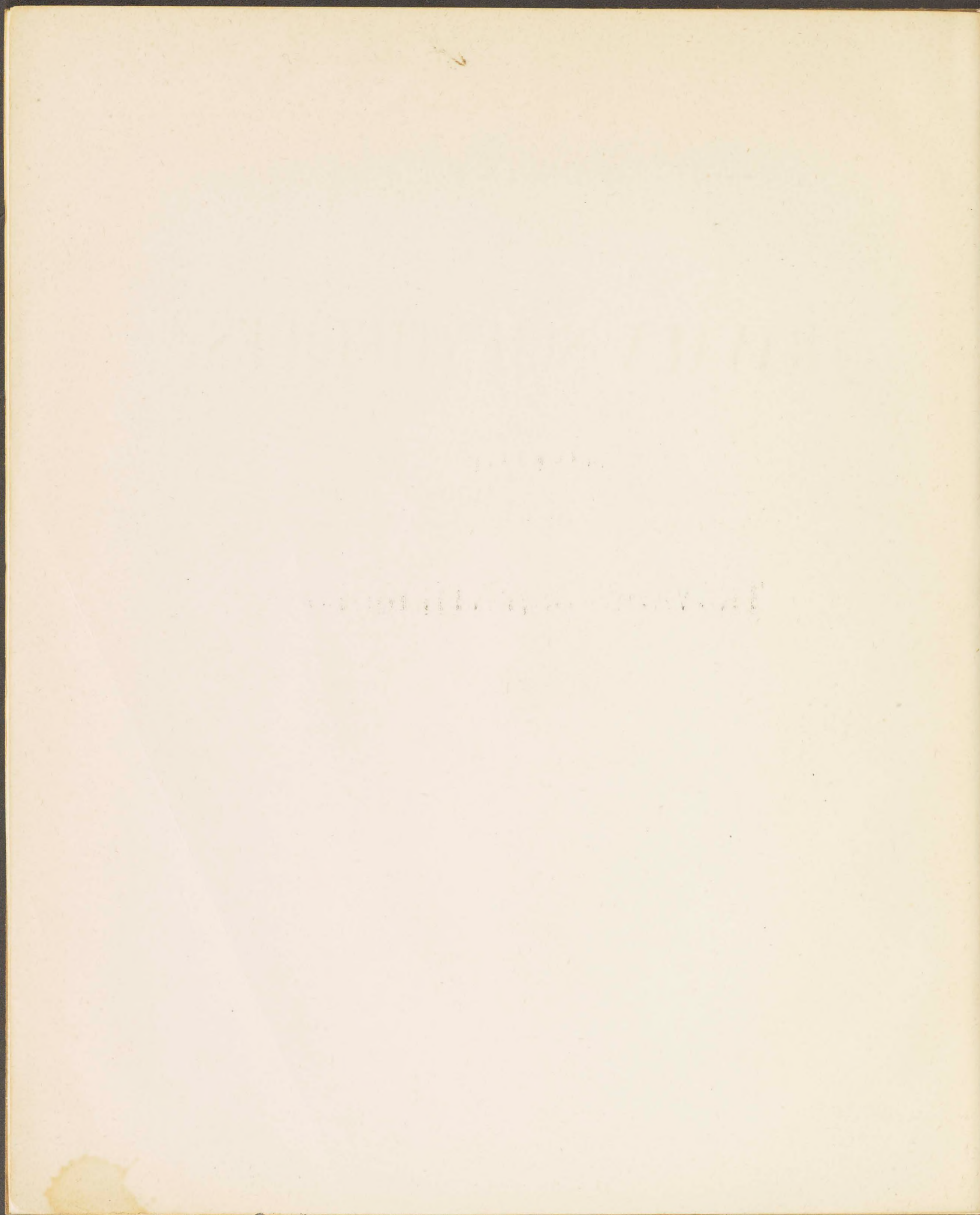
—
1927





Wagner
12/15/70
#3-20

NOTICE
SUR LES
TRAVAUX SCIENTIFIQUES



JSL
RTL010341

*A Monsieur Manguin
Hommage cordialement dévoué*

NOTICE

P. Gaubert

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. PAUL GAUBERT

Sous-Directeur du Laboratoire de Minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle.



SENS

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

1, RUE DE LA BERTAUCHE, 1

—
1927



TITRES

Grades :

- 1884. Licencié ès sciences physiques.
- 1887. Licencié ès sciences naturelles.
- 1892. Docteur ès sciences naturelles.

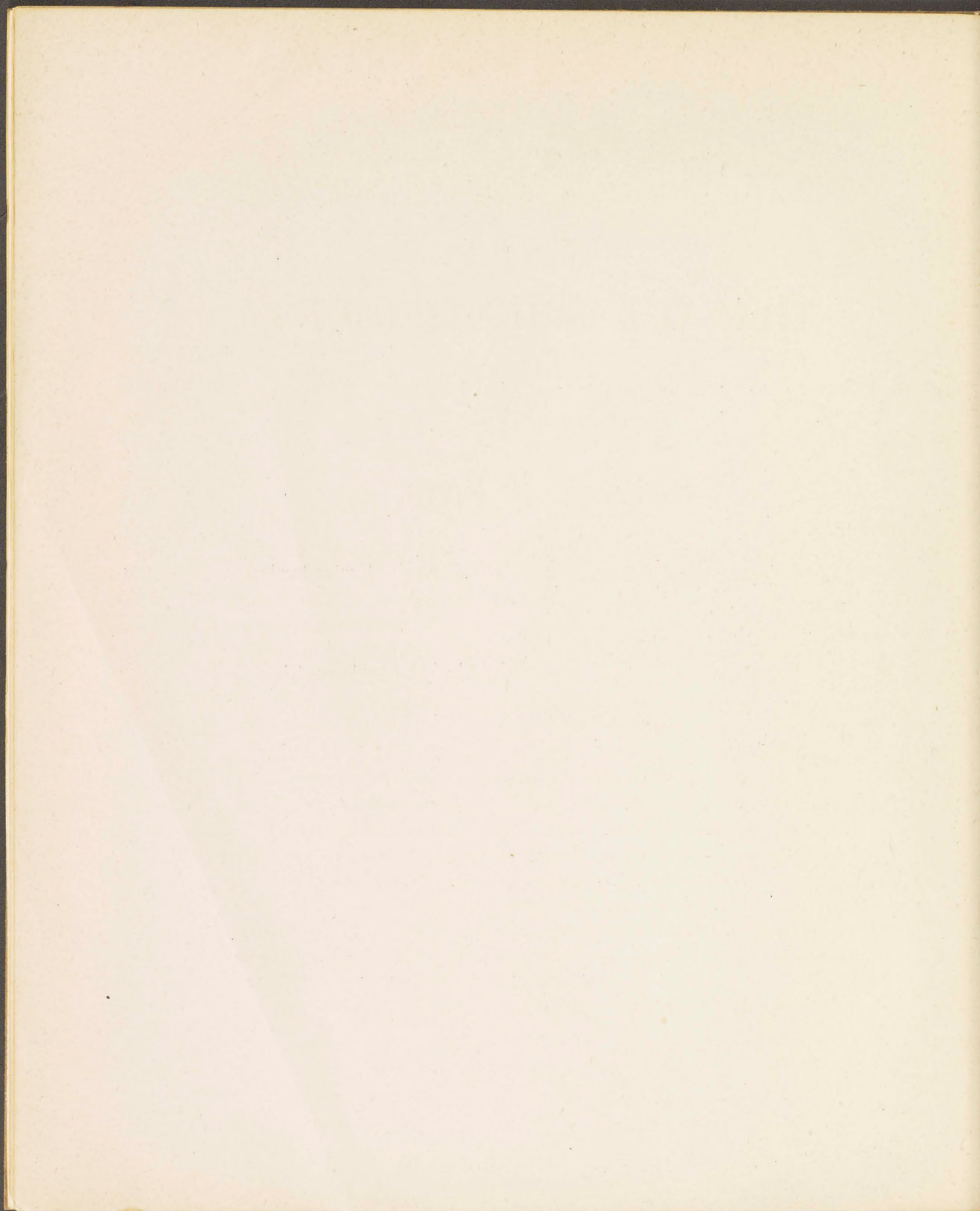
Fonctions :

- 1886. Professeur au Collège de Condom.
- 1888 à 1895. Boursier d'agrégation, de doctorat, des Hautes Etudes, stagiaire au Muséum d'Histoire naturelle.
- 1896. Préparateur au Muséum.
- 1899. Assistant au Muséum.
- 1919-1920. Professeur suppléant de minéralogie à l'École supérieure des Mines.
- 1927. Sous-Directeur de Laboratoire au Muséum.

Distinctions honorifiques :

- 1898. Officier d'Académie.
- 1906. Officier de l'Instruction publique.
- 1908. Lauréat de l'Institut (Prix Saintour).
- 1909. Président de la Société française de Minéralogie.
- 1911. Subventionné sur le Fonds Bonaparte.
- 1923. Chevalier de la Légion d'honneur.

Présenté deux fois en troisième ligne par la Section de Minéralogie (1912 et 1917).



TRAVAUX SCIENTIFIQUES

APERÇU GÉNÉRAL

C'est par des recherches de zoologie, entreprises dans le Laboratoire d'Alph. Milne-Edwards, que j'ai débuté dans la carrière scientifique. Après avoir soutenu une thèse de Doctorat ès sciences naturelles, ne voulant pas quitter le Muséum, j'ai eu l'avantage d'être attaché au Laboratoire de Minéralogie, au moment où M. A. Lacroix a été nommé Professeur. J'ai préféré modifier l'orientation de mes travaux, me ranger à une nouvelle discipline, plutôt que de renoncer à la recherche scientifique ou de la poursuivre dans des conditions défavorables.

Mais le temps consacré aux travaux d'anatomie microscopique n'a pas été perdu pour mes études ultérieures. Pour mettre en évidence les organes des animaux inférieurs, la constitution des tissus, les éléments cellulaires, les biologistes ont recours à des procédés délicats, toujours très ingénieux, constituant une technique savante. L'esprit de ces méthodes m'a beaucoup servi. Ainsi pour voir sous quel état, une matière étrangère peut exister dans un cristal, comment elle se diffuse dans ce dernier et modifie ses formes, c'est-à-dire son faciès, je me suis adressé à des matières colorantes, dissoutes dans l'eau-mère ou fondues avec la substance qu'elles

peuvent colorer. Cette technique m'a permis de trouver ou du moins de donner la solution approchée de plusieurs problèmes intéressant la cristallogénèse, la constitution des mélanges isomorphes et des solutions solides. Pour trouver des cas favorables, instructifs, donnant un solide point d'appui aux conceptions théoriques, j'ai fait de nombreux essais avec les substances les plus variées, car la matière en voie de cristallisation repousse presque toujours les matières étrangères dissoutes dans l'eau-mère ou fondues avec elle. C'est du reste sur ce fait que se fondent les chimistes pour purifier leurs produits.

Dès que M. A. Lacroix m'eut accepté dans son Laboratoire, il s'est intéressé à mes recherches et les a constamment suivies. Non seulement il m'a aidé de ses précieux conseils, mais il a mis à ma disposition tous les appareils nécessaires à mes travaux et fait obtenir des missions de l'Ecole pratique des Hautes Etudes pour visiter les grands laboratoires étrangers, afin de me familiariser avec l'usage d'instruments spéciaux que ne possédait pas autrefois le Muséum, et de me mettre au courant de techniques particulières.

*
* *

Les cristaux d'une substance minérale se présentent suivant les gisements avec des figures très variées (faciès) dues à ce que les faces qui les limitent ne sont pas de même nature ou ont un développement très inégal : les formes dominantes sont différentes. En outre, les faces sont loin de présenter la régularité qu'elles devraient théoriquement avoir, elles ne représentent pas toujours un plan réticulaire. Elles sont fréquemment couvertes de pyramides plus ou moins surbaissées, de stries, qui cependant ne sont pas disposées au hasard. C'est à l'étude des causes pouvant modifier le faciès des

cristaux et aux irrégularités apparentes présentées par ces dernières que je me suis consacré.

Naturellement, je n'étais pas le premier à me préoccuper de la solution de ces problèmes. Beaucoup de chercheurs m'avaient précédé dans cette voie et parmi eux l'illustre Pasteur dont les expériences sur la cicatrisation des cristaux sont demeurées classiques. Mais en employant d'autres méthodes d'investigation, j'ai trouvé des faits nouveaux pouvant donner un point d'appui à une interprétation exacte des phénomènes.

Pour réaliser les conditions les plus favorables à l'étude, je me suis adressé, suivant les cas, soit à des substances artificielles, soit à des minéraux, ce qui m'a donné parfois l'occasion de faire des observations intéressantes en dehors des questions que je cherchais à résoudre.

*
* *

Habituellement, les cristaux formés dans une solution colorée sont incolores ou bien colorés par des inclusions d'eau-mère. Mais ce genre de coloration n'offre aucun intérêt. Dans ces cas, le faciès du cristal n'est pas du tout modifié. Mais, si la matière colore le cristal en passant régulièrement dans ce dernier, les formes dominantes sont changées. Donc, des nombreux faits que j'ai observés avec diverses substances, *les matières étrangères ne modifient le faciès que si elles passent régulièrement dans le cristal en voie d'accroissement*. Ainsi les cristaux de nitrate de plomb octaédriques avec une eau-mère pure, sont en cubes, si la solution est saturée de bleu de méthylène. De même, le chlorure de sodium, déposé d'une eau-mère contenant de la murexide, donne des cristaux colorés en octaèdres, au lieu d'être en cubes.

Souvent, ce sont les faces, prenant le plus de matière colorante, qui deviennent les faces dominantes et qui dans les substances cubi-

ques finissent par limiter complètement le cristal. Pour les cristaux non cubiques, cette règle est souvent en défaut.

J'ai montré aussi que, si les cristaux ont un faciès particulier avec un solvant, ils absorbent les molécules de ce dernier.

Les matières étrangères ont encore une autre influence très remarquable. Tout en modifiant le faciès, elles provoquent la formation de macles. Ce fait explique l'existence de cristaux maclés de la même manière dans certains gisements naturels de minéraux.

Par analogie avec les faits observés dans le laboratoire, il est certain que la constance du faciès des cristaux naturels ne peut être attribuée qu'à la présence de substances étrangères au cristal. La difficulté est de les mettre en évidence d'une manière certaine. Il faut, en effet, si peu de matière pour agir sur les faces. Parfois, si les cristaux sont colorés, on peut se rendre compte de leur effet. Depuis trois ans, j'emploie un procédé, en apparence bien détourné, pour constater leur présence. J'ai constaté que les cristaux bons détecteurs de pyrite et de galène, employés dans la téléphonie sans fil, ont un faciès, qui, d'après mes observations, est dû à la présence de matières, qui ici seraient des diélectriques. Un cristal pur ne détectant pas, la théorie du redressement du courant, basée sur la répartition des atomes, est donc sans fondement.

Les matières colorantes existant dans le cristal s'y trouvent sous deux états différents. Pour établir ce fait, je me suis basé sur le polychroïsme acquis par le cristal coloré, sur sa couleur et sur le partage de la substance colorante entre le cristal et l'eau-mère.

Dans un cas, la matière étrangère perd toutes ses propriétés dans le cristal, aussi bien que si elle était dissoute dans un liquide. J'ai réservé le terme de *solution solide* aux cristaux de ce genre. Dans l'autre, la matière colorante garde les propriétés qu'elle possède à l'état cristallin, il s'agit d'un groupement de cristaux d'espèces diffé-

rentes, bien que ceux de la matière étrangère soient extrêmement petits. J'appelle ces cristaux colorés des *cristaux mixtes*.

Dans les mélanges isomorphes, comme on le verra dans la suite, on trouve ces deux types, séparés ou existant sur le même cristal.

Dans le cas d'une solution solide, qu'il s'agisse de substances n'ayant en apparence aucun rapport cristallographique commun ou des mélanges isomorphes, la loi de Babinet s'applique au cristal coloré devenu polychroïque. Le polychroïsme des cristaux mixtes peut être tout à fait indépendant de la loi de Babinet et même de l'ellipsoïde optique du cristal coloré.

Un cristal, par dissolution, fusion, sublimation, déshydratation peut être limité par des faces planes à symboles plus ou moins compliqués. J'ai montré que le symbole des faces dépendait de la vitesse d'attaque, qui, par conséquent, influence la forme des figures de corrosion.

Au point de vue de la formation des faces, l'orientation d'un cristal par les faces de clivage d'un autre cristal présente un certain intérêt, aussi ai-je étudié quelques cas. J'ai constaté que, seuls les micas potassiques orientent les iodures et en particulier l'iodure d'ammonium, ce qui permet de distinguer les produits d'altération.

J'ai découvert aussi que les cristaux de chlorure de baryum sont orientés par les lames de clivage de l'uranocircite, de l'autunite, de la chalcolite et leurs produits de déshydratation.

En étudiant les minéraux qui en se déshydratant conservent leur orientation optique, j'ai été amené à examiner les relations existant entre le graphite et les oxydes graphitiques. Je suis arrivé à préparer des lames de graphite assez minces pour être transparentes et permettre l'étude des propriétés optiques. L'orientation de l'ellipsoïde optique est la même dans les lames transformées en oxydes graphitiques que dans la lame intacte.

*
* *

Une des manifestations les plus frappantes de la dissymétrie moléculaire est celle des sphérolites à enroulement hélicoïdal, découverts par Michel Lévy dans la calcédoine et qui ont pris une importance considérable, le jour où M. Wallerant les a obtenus avec des substances artificielles. Un nouveau champ d'exploration étant ouvert, je m'y suis précipité, avec d'autant plus d'intérêt que je venais d'aborder un autre sujet : l'étude des cristaux liquides. Il me semblait, non sans raison, que la connaissance d'autres états cristallins pourrait m'aider dans mes recherches sur la cristallogénèse.

Les fibres radiales de ces sphérolites sont constituées d'éléments cristallins, ayant tourné toujours dans le même sens par rapport aux précédents, d'une quantité très faible, d'où le nom d'édifices hélicoïdaux que leur a donné M. Wallerant. Cette structure donne aux sphérolites des propriétés particulières. Ainsi, observés au microscope et avec les nicols croisés, dans le cas où la section passe par le centre, on voit des anneaux concentriques, plus ou moins réguliers, qui parfois rappellent grossièrement l'image d'un cristal uniaxe taillé perpendiculairement à son axe optique et examiné en lumière convergente.

En suivant les procédés de préparation de M. Wallerant, j'ai, non seulement, obtenu des sphérolites à enroulement avec un grand nombre de substances organiques, surtout parmi celles qui sont douées du pouvoir rotatoire, mais aussi des faits nouveaux, d'intérêt général.

Ainsi, j'ai découvert qu'une plage, formée de très petits sphérolites de cholestérine polarise circulairement la lumière réfléchie et la lumière transmise. Les deux rayons sont polarisés en sens inverse. Ce phénomène est le premier cas observé de la production de la polarisation circulaire, par une structure définie. Il offre un solide point d'appui pour trouver la cause de ce genre de polarisation par les insectes à éclat

métallique et par certains cristaux liquides orientés perpendiculairement à l'axe optique.

J'ai montré que les éléments enroulés, excessivement petits dans les sphérolites, pouvaient être très gros, formés d'un petit cristal fibreux. Dans ce cas ces fibres s'enroulent autour d'un axe isolé, donnant naissance à des édifices particuliers.

L'enroulement des éléments cristallins peut aussi exister dans des cristaux isolés, c'est ce qui explique tous les modes d'arrangement et les propriétés de certains sphérolites, ne présentant pas d'anneaux concentriques, les fibres ayant chacune un enroulement particulier.

*
* *

La nature des liquides biréfringents a été l'objet de nombreuses discussions. Des observations, parfois délicates, ont été mal interprétées si elles n'ont pas été contestées. L'origine de leur biréfringence a été souvent méconnue et attribuée à des causes tout à fait secondaires et non à l'arrangement et à la constitution des molécules.

Les indices de réfraction, étant la propriété la plus caractéristique d'un corps homogène, surtout s'il est anisotrope, je les ai mesurés et par conséquent déterminé assez exactement la biréfringence.

Il existe deux types de cristaux liquides ayant des propriétés bien distinctes. Tous peuvent donner des plages orientées perpendiculairement à l'axe optique. Mais là s'arrêtent les propriétés communes. Ceux qui sont optiquement positifs, à part des propriétés dues à la fluidité provoquant la formation d'édifices particuliers, se comportent comme un cristal uniaxe ordinaire. Mais ceux qui sont optiquement négatifs sont doués du pouvoir rotatoire, beaucoup plus élevé que celui du cinabre, pouvant se chiffrer par des milliers de degrés pour une épaisseur d'un millimètre, et, en outre, ils montrent par réflexion de belles teintes dont la longueur d'onde augmente à mesure que la tem-

pérature s'abaisse, c'est-à-dire qu'ils passent du violet au rouge. Ce sont ces couleurs qui ont attiré l'attention du botaniste Reinitzer, occupé à préparer certains sels de cholestérine, qu'il a envoyés à O. Lehmann pour en faire l'étude. En outre la lumière réfléchie est polarisée circulairement et en sens inverse de la lumière transmise, par conséquent, comme avec les sphérolites à enroulement hélicoïdal, dont j'ai parlé plus haut.

J'ai mesuré les indices de réfraction de corps purs, qui n'étaient pas encore connus, mais c'est l'étude des mélanges qui m'a fourni des résultats nouveaux.

Deux cas peuvent se présenter :

1° Le mélange est formé de liquides dont les cristaux sont tous positifs ou tous négatifs. Les mesures m'ont montré que les indices du mélange sont les résultants de ceux des composants, la loi des mélanges isomorphes est applicable.

2° Une substance optiquement positive est mélangée à une substance optiquement négative. Le résultat est inattendu. Les propriétés du mélange sont seulement celles des cristaux optiquement négatifs. Comme les corps positifs qui ont servi à mes expériences sont très réfringents, à mesure que leur quantité augmente dans le mélange, la réfringence de ce dernier s'élève naturellement, mais aussi la biréfringence et le pouvoir rotatoire. Je suis arrivé à avoir avec le propionate de cholestérine et l'anisalamincinnamate d'éthyle un mélange dont la biréfringence est de 0,09 et le pouvoir rotatoire de plus de 10.000°.

La biréfringence du propionate pur est de 0,018 son pouvoir rotatoire voisin de 1000°.

Pour expliquer ces résultats, j'ai fait deux hypothèses :

1° Les substances donnant des cristaux liquides optiquement positifs ont une forme négative pouvant être produite par le mélange avec des cristaux liquides négatifs (certains sels de la cholestérine, etc). Des propriétés de mélanges faits en diverses proportions, j'ai calculé les

indices de réfraction de cette phase hypothétique. Pour l'anisal-amino-cinnamate d'éthyle, j'ai trouvé pour le rayon ordinaire, 1,68 et 1,53 pour le rayon extraordinaire. En adoptant ces nombres, on peut calculer assez exactement les indices des mélanges faits avec tous les corps optiquement négatifs. Il y a concordance entre les nombres calculés et mesurés directement.

L'appareil qui m'a servi à mesurer les indices permettait d'évaluer aussi le pouvoir rotatoire. Plus tard je l'ai déterminé par un procédé très simple que j'ai imaginé. Il consiste à superposer une préparation du cristal liquide actif à une plaque montrant des sphérolites à croix noire. Le déplacement des bras de la croix donne la valeur de la rotation.

En outre, pour mettre cette forme active en évidence, j'ai voulu la produire seule en variant les conditions de formation des liquides anisotropes, par exemple, en cherchant à obtenir ces derniers aux dépens d'une solution évaporée à diverses températures. J'ai trouvé que l'amidoazotoluol peut donner une phase négative très fugitive, mais très caractéristique. De même le butyrate d'ergostérine qui ne donne habituellement qu'une phase positive, montre la phase optiquement négative par l'addition de certaines substances augmentant son domaine de stabilité.

2° La présence d'une quantité plus ou moins grande de substance donnant des cristaux optiquement négatifs, provoque un arrangement, probablement hélicoïdal des molécules du corps positif, de la même manière qu'une substance active provoque la formation de sphérolites à enroulement hélicoïdal avec des substances qui seules ne donnent que des sphérolites simples (M. Wallerant). L'hypothèse qu'un liquide actif présente un enroulement suivant l'axe optique est appuyée par le fait que la lumière traversant un édifice hélicoïdal suivant l'axe des fibres est polarisée circulairement.

C'est en cherchant des analogies, que j'ai été amené à étudier la polarisation circulaire de la cuticule de certains insectes à éclat métal-

lique. Ayant eu l'occasion d'observer des coléoptères dont la cuticule est suffisamment transparente pour être examinée au microscope, j'ai pu constater que ce phénomène singulier est dû à l'existence d'une substance donnant des cristaux liquides optiquement négatifs ou présentant un enroulement hélicoïdal comme celui des sphérolites.

L'étude des cristaux liquides m'a encore montré, dès 1917, un fait offrant une certaine analogie avec celui de la dispersion rotatoire anormale étudiée par M. A. Cotton dans les liquides colorés.

Pour une radiation déterminée, le pouvoir rotatoire diminue avec la température, s'annule par suite de l'absorption d'un des rayons circulaires, et augmente de nouveau, mais en changeant de signe. La radiation, pour laquelle la rotation est nulle, est celle qui est réfléchiée par la préparation.

J'ai aussi montré qu'on pouvait obtenir des sphérolites solides, possédant toutes les singulières propriétés des gouttes liquides de O. Lehmann, propriétés pouvant se retrouver dans des liquides beaucoup moins fluides que l'azoxyanisole, etc.

*
* *

Chaque liquide anisotrope, présentant quelque particularité, j'ai cherché à préparer de nouvelles substances pouvant en donner. Ainsi j'ai obtenu des composés de la cholestérine dont les cristaux liquides sont tout à fait différents de ceux du propionate, benzoate, etc. Ils sont optiquement positifs, et ne possèdent pas de pouvoir rotatoire comme ceux du butyrate, propionate d'ergostérine préparés par C. Tanret.

Je n'ai pas abandonné le terme de cristal liquide, car l'étude des cristaux mous de paraffine, de cire des abeilles, des composés optiquement positifs de la cholestérine, etc., etc., montre qu'il existe tous les

types intermédiaires entre les cristaux solides et les édifices liquides. Du reste le qualificatif de liquide est suffisant pour enlever toute confusion.

*
* *

A l'occasion des recherches sur la cristallogénèse, les édifices hélicoïdaux et les cristaux liquides, j'ai eu l'occasion de constater plusieurs faits nouveaux semblant appartenir à des domaines différents, ce qui explique la diversité des questions étudiées. Ainsi j'ai découvert une substance très fluorescente (rouge de sang) dérivée de la physostigmine, observé les teintes réfléchies des cristaux très minces de vanilline (ce qui m'a permis d'évaluer les indices de réfraction), examiné le pseudopolychroïsme et surtout, signalé l'existence de plusieurs modifications polymorphiques dans des substances tout à fait communes : vanilline, antipyrine, etc.

*
* *

Mes recherches sur la cristallogénèse ont une application à la Minéralogie pour établir les causes ayant modifié le faciès des cristaux. Comme je l'ai déjà fait remarquer, la présence de matières étrangères dans le cristal est tellement faible ($1/200$ et même beaucoup moins), qu'il est difficile de la mettre d'une façon certaine en évidence. En se basant sur la théorie de Mallard sur l'importance physique relative des diverses formes simples, on peut établir les formes des cristaux purs. Il ne faut pas, comme on l'a toujours fait jusqu'ici, se baser sur la fréquence des faces dans la nature pour établir leur importance. Les cristaux de calcite, obtenus par les procédés les plus divers, sont limités par les faces du rhomboèdre de

clivage à la condition que l'eau-mère soit pure, et cependant cette forme se trouve très rarement dans la nature. Les faces octaédriques de la galène, celles du cube de la pyrite et de la fluorine sont dues à la présence de matières étrangères dans le cristal.

Cette question de faciès des cristaux naturels est l'objet d'observations incessantes et je continue toujours à recueillir des faits, qui probablement me permettront d'établir l'origine des différentes formes de cristaux. La synthèse des minéraux peut apporter des données précieuses à ce point de vue, aussi ai-je fait des recherches sur les sulfates de chaux, de baryte, de strontiane artificiels.

Les indices de réfraction étant du plus haut intérêt pour caractériser les minéraux, j'en ai déterminé beaucoup avec le réfractomètre quand les cristaux étaient suffisamment gros. Je me suis occupé surtout de ceux des mélanges isomorphes. Ils permettent, en effet, d'établir la place exacte de l'échantillon étudié dans la série. A ce point de vue, j'ai étudié les carbonates rhomboédriques, les minéraux du groupe hauyne-noseane, etc.

Quand le cristal est microscopique, il faut immerger ce dernier dans un liquide d'indice connu. Pour simplifier les opérations, j'ai indiqué une méthode consistant à chauffer le liquide sur la platine du microscope, jusqu'à ce que son indice ait diminué suffisamment pour être identique à l'un de ceux du minéral. En quelques minutes, on peut déterminer un feldspath aussi exactement qu'avec la méthode de Fédoroff.

J'ai indiqué aussi d'autres méthodes de détermination des minéraux qui seront mentionnées dans les pages suivantes.

I

CRISTALLOGÉNÈSE

A. — ACCROISSEMENT DU CRISTAL

Dès qu'un cristal est assez gros pour être visible au microscope, il a déjà tous les caractères d'un cristal parfait et présente un nombre très restreint de faces. Les essais de théorie de Vogelsang et d'autres auteurs sur le stade embryonnaire, basés sur des faits mal interprétés, doivent être rejetés.

Pour observer l'accroissement, je me suis adressé à des substances dont l'indice de réfraction des cristaux est beaucoup plus élevé que celui de la solution et le développement a été suivi au microscope. G. Wulff, Weyberg, etc., ont aussi étudié la croissance, mais ils ont expérimenté sur de gros individus et n'ont pu voir le mécanisme de l'accroissement. H. Miers a mesuré la variation des angles des cristaux d'alun, pendant leur formation dans l'eau-mère, et a reconnu que les faces de l'octaèdre étaient remplacées par des pyramides très surbaissées (trioctaèdre), dont l'existence s'explique par le mécanisme de l'accroissement que je vais décrire.

1) CRISTAUX DE NITRATE DE PLOMB [19, 22] (1)

Une goutte saturée de nitrate de plomb, à une température un peu supérieure à celle du Laboratoire, est déposée sur une lame de verre.

(1) Les nombres entre crochets renvoient aux numéros des publications correspondantes dans la liste des Travaux scientifiques.

Des courants, dits de concentration ou de convexion, existent dans le liquide. On met au point la face supérieure d'un des octaèdres.

Plusieurs cas peuvent se présenter.

1° Un seul courant arrive sur la face et l'aborde latéralement par une arête ou un angle. On voit sur le cristal des bandes très étroites, claires, presque parallèles, partant du point où le courant touche le cristal, et se déplaçant très rapidement vers le bord opposé. Ces bandes représentent la limite des couches déposées par le courant et qui finalement enveloppent tout le cristal, à l'exception de la face sur laquelle il repose. La surface n'est pas plane pendant l'accroissement, elle présente pour ainsi dire des gradins.

2° Deux courants touchent le cristal. Chacun d'eux laisse déposer ses propres couches qui se rencontrent à la surface. Comme elles n'ont pas la même épaisseur, elles se raccordent mal. Il se produit des troubles amenant, en particulier, la formation d'inclusions d'eau-mère, qui dans le cas où le cristal est très réfringent donnent une certaine opacité à la substance. Tel est le cas du nitrate de plomb.

3° Le courant de concentration tombe plus ou moins verticalement sur la face. Alors, il se répand sur tout le cristal à partir du point de contact et les couches déposées ont un contour polygonal.

On voit que dans tous les cas considérés, l'accroissement ne se fait pas simultanément sur toute la surface du cristal, il est *rythmique*. Cependant, malgré ce mode de formation, il peut n'y avoir aucun défaut, aucune trace de discontinuité, rappelant le développement.

Des cristaux de nitrate de plomb, développés sous l'influence d'un seul courant, ne montrent aucune inclusion et sont d'une transparence parfaite. Sur la même lame de verre, on peut obtenir à volonté, en tenant compte des faits que je viens de signaler, des cristaux complètement laiteux, au centre par exemple, ensuite recouverts d'une couche claire, et ainsi de suite. Il suffit de les soumettre à plusieurs ou à un seul courant de concentration, en les déplaçant convenablement.

2) PYRAMIDES D'ACCROISSEMENT. FACES VICINALES [19, 31]

Les cristaux sont loin de présenter la régularité qu'on leur attribue pour faciliter leur description. Leurs faces sont couvertes de stries, de pyramides plus ou moins aplaties, couvrant tout une face ou formant de toutes petites figures rappelant les figures de corrosion (polyédrie de Scacchi). Parfois une grande face, faisant un angle très petit (quelques minutes) avec la face théorique, limite le cristal (*face vicinale*). J'ai montré que toutes ces formations doivent leur existence au mode d'accroissement du cristal indiqué plus haut.

Tant que les courants de concentration sont suffisamment forts pour déposer une couche sur tout le cristal, celui-ci est peu riche en formes, ses faces sont parfaites, correspondant à un plan réticulaire; si les courants en question sont trop faibles pour déposer une couche sur tout le cristal, il se produit, suivant la position du point où se forme le premier dépôt, des pyramides ayant pour base la face et le sommet au point d'arrivée du courant, ou, si le point est sur une arête, des faces vicinales couvrant toute la face ou deux ou trois faces d'une pyramide très surbaissée.

Les petites pyramides formant les figures d'accroissement ont la même origine. A la fin de la cristallisation ou quand celle-ci est très lente, ces courants peuvent être nombreux et chacun d'eux produit une figure. Ces figures ont naturellement des faces orientées de la même manière et leur degré de symétrie permet, au même titre que les figures de corrosion, de mettre en évidence celle du cristal.

J'ai décrit un grand nombre de ces figures existant dans le quartz, la topaze, la fluorine, l'idocrase, les nitrates de baryte et de plomb, la wulfénite, etc., etc.

Celles du quartz sont très intéressantes. Elles sont constituées par des pyramides extrêmement aplaties et ne sont visibles qu'en faisant miroiter les faces de la pyramide. Ces figures ne se trouvent générale-

ment que sur les faces présentant un grand développement, mais à cause de leur origine, elles peuvent se trouver aussi sur les facettes.

A côté de ces figures à facettes brillantes, il en existe de beaucoup plus grossières, bien que l'origine soit la même, telles sont celles qui couvrent les faces pyramidales de l'améthyste de l'Uruguay, des cristaux de cassitérite de la Villeder, de la tourmaline, du béryl, de la fluorine, etc.

3) ACCROISSEMENT RYTHMIQUE DES CRISTAUX DE THYMOL [38]

L'accroissement sur une lamelle de verre des cristaux de thymol, aux dépens d'une masse fondue, montre un bel exemple d'accroissement rythmique.

Pour étudier son mécanisme, la substance est colorée par de la purpurine, qui permet de voir, par le degré de coloration, l'épaisseur du cristal et de la couche liquide.

Le thymol cristallise dans le système rhomboédrique et le cristal est limité par les faces p , mais sur la lame porte-objet, il montre des bandes épaisses alternant avec des bandes minces parallèles au bord libre du cristal.

Je le prends au moment où sa croissance paraît ralentie, alors que le biseau périphérique est à peine visible et que la zone liquide qui l'enveloppe est très mince. Le cristal continue à s'accroître et au moment où il touche la couche liquide épaisse, une couronne se détache de celle-ci et afflue vers le cristal, comme si ce dernier avait acquis subitement une attraction très forte pour le liquide. La matière se dépose presque instantanément sur le biseau du cristal qui est de nouveau entouré d'une zone mince. Quand il arrive à toucher la couche épaisse de liquide, ce dernier est attiré de nouveau et ainsi de suite. La vitesse de cristallisation du cristal est constante, puisque dans ce cas, elle n'est fonction que de la température, mais le liquide arrive en masse sur le cristal d'une manière rythmique et c'est à cela que sont dues les variations de son épaisseur.

Ce mécanisme de l'accroissement des cristaux de thymol se retrouve dans celui des sphérolites produits, sur une lame de verre, aux dépens d'une masse fondue, sulfonal, aspirine, etc. Cette ressemblance, que leur donne le rythme de l'accroissement avec les sphérolites à enroulement hélicoïdal, peut les faire confondre avec ces derniers, si on ne fait attention qu'aux anneaux d'inégale biréfringence vus au microscope avec les nicols croisés.

4) CRISTALLISATION PAR RECUIT [120]

Pour expliquer la recristallisation des métaux sous l'influence du recuit, plusieurs hypothèses basées sur des principes particuliers à chaque cas ont été émises.

Le phénomène de la recristallisation étant très difficile à suivre au microscope avec les métaux, je me suis adressé à des substances dont les moindres variations des propriétés et des dimensions des cristaux peuvent être constatées à l'aide du microscope polarisant. Je suis arrivé aux conclusions suivantes :

La recristallisation n'est, en général, possible que si les cristaux sont suffisamment malléables pour que certaines actions mécaniques modifient leur réseau cristallin. Elle se produit alors comme s'il s'agissait d'une transformation polymorphique lente, avec toutefois cette différence, que dans une substance écrouie, il peut rester des parties cristallines intactes, agissant comme germes pour amorcer la cristallisation, et amener par conséquent la formation d'assez gros cristaux.

B. — MODIFICATIONS DU FACIÈS DES CRISTAUX

Un cristal d'une substance déterminée, étant caractérisé par un arrangement invariable de ses atomes, devrait avoir toujours le même faciès, si des causes secondaires n'agissaient sur ce dernier pour le

modifier. J'ai cherché à déterminer la figure géométrique, due seulement à la nature et à la répartition des atomes dans le milieu cristallin, figure aussi caractéristique que le clivage et qui a une grande importance pour le choix de la forme primitive.

Beaucoup de corps donnent des cristaux presque toujours identiques ou du moins la forme dominante est la même dans tous les modes de production. L'expérience montre que les cristaux formés rapidement (cristallisation d'une solution chaude refroidie, addition d'un liquide diminuant la solubilité de la substance, précipitation chimique), sont limités par des formes simples toujours les mêmes, ce sont elles qui ont la plus grande densité réticulaire (Mallard).

Si la cristallisation se ralentit, les arêtes et les angles sont tronqués par des arêtes, des biseaux, des pointements changeant en somme peu le faciès.

Pour étudier l'influence de la vitesse de cristallisation sur la forme des cristaux, je laisse solidifier des matières organiques chauffées sur une platine électrique disposée sur le microscope qui permet de suivre les modifications. L'orthonitrophénol donne des cristaux favorables pour ce genre de recherches.

INFLUENCE DES MATIÈRES ÉTRANGÈRES DISSOUTES DANS L'EAU-MÈRE

Mais ce qui modifie surtout les formes dominantes des cristaux, c'est la présence de matières étrangères dans la solution. C'est à l'étude de l'influence de ces dernières que j'ai consacré de nombreuses recherches. Comme je l'ai déjà fait remarquer, au moment de la cristallisation, qu'elle se fasse aux dépens d'une masse fondue ou dans une eau-mère, le cristal ne laisse pénétrer que très rarement les matières dissoutes dans ses mailles, aussi faut-il faire de nombreux essais pour trouver des substances qui adsorbent pendant leur accroissement des substances étrangères disposées régulièrement dans l'éédifice cristallin.

Pour voir facilement cette pénétration de la matière étrangère dans le cristal, je me suis adressé à des matières colorantes ajoutées à l'eau-mère.

I. — SOLUTIONS SOLIDES

1) NITRATE D'URÉE [6, 19, 59]

Les cristaux de nitrate d'urée étaient considérés à la suite de Marignac et de von Lang, comme orthorhombiques. J'ai montré qu'ils sont monocliniques. Comme ce corps m'a donné des résultats intéressants, qu'il sera souvent fait allusion aux formes de ses cristaux, je dois indiquer la concordance des faces avec les deux systèmes de notation :

monoclinique (Gaubert)	rhombique
p (001)	p (001)
$b^{1/2}$ (111)	m (110)
e^1 (011)	h^1 (100)
h^1 (100)	g^1 (010)

Des cristaux de nitrate d'urée formés dans une eau-mère pure sont très aplatis suivant la base p (face de clivage très facile) et limités par p , m , h^1 , g^1 :

L'addition de bleu de méthylène à l'eau-mère provoque la formation de cristaux de couleur bleue. L'attraction de ces derniers pour cette matière colorante est tellement forte que la solution à 1/5000 est complètement décolorée à la fin de la cristallisation. Les cristaux présentent la coloration la plus intense au centre et sont presque incolores à la périphérie. Ce qui est remarquable, c'est le changement de faciès des cristaux colorés. Avec peu de matière colorante dans le cristal, h^1 disparaît, ensuite g^1 , si cette dernière est en plus grande quantité ; en outre, les cristaux s'allongent suivant l'axe vertical, de telle sorte

qu'ils ont la forme d'un prisme monoclinique limité par les faces latérales m et par la base p . Cette forme peut aussi se produire accidentellement, probablement à cause de la présence d'une matière étrangère dans l'eau-mère et von Lang l'avait interprétée d'une manière singulière pour la rattacher à la symétrie rhombique.

Les cristaux peuvent contenir jusqu'à 1 % de leur poids de bleu de méthylène tellement la coloration est intense. L'acide picrique donne aux cristaux de nitrate d'urée un faciès tout à fait différent de celui que provoque le bleu de méthylène. En effet, ce sont les faces m qui disparaissent et g^1 et h^1 qui limitent le cristal ressemblant alors à un prisme monoclinique à base rectangle. L'allongement se fait suivant l'axe vertical.

Ce qui est remarquable, c'est l'action des deux matières colorantes ajoutées à l'eau-mère. Les cristaux toujours allongés suivant l'axe vertical, sont limités par les formes produites par chaque matière agissant séparément. C'est-à-dire que les cristaux présentent les formes m , g^1 , h^1 suivant la proportion de chacun des deux colorants, les faces sont plus ou moins développées.

Un autre fait très intéressant est facile à observer sur ces cristaux. Ils sont formés, pour ainsi dire, de 8 prismes limités par les 8 faces latérales et les plans diagonaux. Ceux qui sont limités extérieurement par les faces m , sont colorés en bleu, ceux qui correspondent aux faces h^1 et g^1 sont jaunes. Cela est facile à mettre en évidence en examinant au microscope une lame de clivage. La séparation des secteurs n'est pas toujours très nette du fait que l'adsorption pour le bleu de méthylène et pour l'acide picrique n'est pas le même et, alors le rapport des quantités de la matière colorante dans la solution varie d'une façon continue depuis le commencement de la cristallisation jusqu'à la fin.

Les cristaux colorés sont très polychroïques, le nitrate d'urée étant très biréfringent.

2) ACIDE PHTALIQUE [46.48]

Les cristaux d'acide phtalique hydraté peuvent se colorer par un grand nombre de matières colorantes. Bien que les modifications de faciès ne soient pas très nombreuses, elles n'en sont pas moins fort intéressantes.

Les cristaux, obtenus en laissant refroidir une solution bouillante, sont aplatis suivant g^1 (010) et limités latéralement par les formes h^3 (210), e^1 (011) et aussi (212) ($\bar{2}12$) peu développées, et quelquefois g^3 (120).

Avec le *bleu de méthylène*, le *bleu de méthyle*, le *bleu de diphenylamine*, les cristaux sont encore plus aplatis que les cristaux incolores suivant g^1 et plus allongés suivant l'arête e^1e^1 . Si les cristaux ne sont pas colorés, on voit que les 2 secteurs correspondant à e^1e^1 ou p sont plus colorés que ceux qui correspondent à h^3 .

Avec le *vert malachite*, qui colore moins que le bleu de méthylène, les cristaux ont un faciès bien différent, ils sont toujours aplatis suivant g^1 , mais sont allongés suivant l'arête (212) ($\bar{2}12$). La division en secteurs est ici très nette. Les plus colorés sont ceux qui correspondent à la base p , ou plutôt aux faces e^1e^1 . C'est perpendiculairement à ces faces que l'accroissement est le plus rapide contrairement à ce qui a lieu dans d'autres cas. Ce qui prouve que la matière colorante n'agit pas comme un vernis analogue aux feuilles métalliques dont L. Pasteur recouvrait les faces pour les empêcher de s'accroître.

Avec la *fuchsine* les cristaux sont épais, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas aussi aplatis suivant la face g^1 .

Le *brun Bismark* colore aussi les cristaux, ainsi que beaucoup d'autres matières colorantes, mais je ne veux signaler que l'influence de deux matières colorantes agissant simultanément : le vert malachite et l'écarlate de Biebrich. Les cristaux sont limités latéralement par les faces e^1 et ($b^1 b^{1/3} h^{1/2}$) et une moitié du cristal seule est

colorée mettant ainsi en évidence l'hémimorphisme de la substance. J'ai cité d'autres exemples de ce fait produit par des matières étrangères.

3) ACIDE MÉCONIQUE [83]

Les cristaux d'acide méconique, dont j'ai déterminé les constantes cristallographiques, sont orthorhombiques et présentent les formes h^1 (001) face d'aplatissement, m (110) g^1 (010), très peu développées e^1 (011), e^2 (032) et rarement e^5 (015).

Il existe un clivage facile suivant la base p , ce qui permet d'orienter facilement les cristaux. L'addition de matières étrangères à l'eau-mère modifie le faciès des cristaux, qui sont toujours aplatis suivant h^1 , mais les faces latérales sont modifiées différemment :

1° Les cristaux sont très allongés suivant l'axe vertical c avec la chrysoïne, l'acide picrique, la purpurine, le rouge St-Denis, etc., etc. La présence de la chrysoïne dans l'eau-mère provoque la formation de cristaux ne montrant que les faces h^1 très développées et e^5 . Le cristal a la forme losangique ;

2° Les cristaux sont allongés suivant l'axe b , avec le bleu de méthylène, le brun Bismark, le violet de méthyle, le violet de gentiane, etc., etc. Les deux secteurs correspondant aux faces m se colorent plus que les autres.

L'addition de plusieurs matières à l'eau-mère donne aux cristaux d'acide méconique des faciès pouvant être intermédiaires entre les deux types décrits. Parfois les faces sont courbes. Les diverses matières étant inégalement absorbées, il y a une variation continue de la proportion des deux matières existant dans l'eau-mère et par conséquent modification progressive de l'action modifiant les faces.

Les cristaux d'acide méconique montrent encore un fait intéressant. L'addition d'une grande quantité de bleu de méthylène, donne aux cristaux une forme particulière. Ils sont toujours allongés suivant

l'axe b , mais ils ne présentent des troncatures qu'à une extrémité de l'axe vertical. Ils sont donc hémimorphes.

L'addition de l'urée rend les cristaux *pseudopolychroïques* par suite de la présence de bulles de gaz, provenant probablement de la décomposition de l'urée, dans les cristaux. On a là un exemple de pseudopolychroïsme produit par des inclusions extrêmement fines existant dans un cristal. Ce fait se retrouve dans des cristaux de calcite.

4) CHLORURE ET BROMURE D'ARGENT [90]

Les cristaux de ces deux substances, déposés d'une solution ammoniacale, sont en octaèdres.

La présence dans la solution de bleu de méthylène provoque la formation de cubes d'une belle couleur bleue. Ils sont monoréfringents mais deviennent biréfringents par compression et alors ils sont polychroïques avec le maximum d'absorption suivant n_g .

5) CHLORURE D'AMMONIUM [101]

Les cristaux de chlorure d'ammonium ont été l'objet de nombreux travaux. Obtenus d'une eau-mère pure, ils sont mal formés, cristallitiques, mais si la solution contient de l'urée ou certains chlorures métalliques, ils sont en cubes.

J'ai repris cette étude et constaté l'influence d'un grand nombre d'autres corps modifiant le faciès des cristaux. Parmi ces substances nouvelles, il y a à signaler les chlorures de plomb, devanadium, de cérium, de thorium, d'yttrium, de ruthénium, des sels ammoniacaux (sulfate, nitrate, phosphate, molybdate, tungstate, acétate, formiate, oxamate, carbamate, succinate, purpurate d'ammonium), des amides, l'acide urique, la tartrazine, etc., etc.

Les cristaux colorés avec un chlorure, sont biréfringents et cons-

titués par six pyramides ayant pour base la face du cube et leur sommet au centre. L'axe optique est perpendiculaire aux faces du cube. Parfois la pyramide est biaxe, et alors c'est la bissectrice aiguë qui est perpendiculaire à la base. Les propriétés optiques sont très sensibles aux actions mécaniques.

J'ai mesuré la biréfringence de ces pyramides contenant des matières étrangères et j'ai constaté qu'elle s'élève avec la quantité de ces dernières.

En outre, suivant les substances, les cristaux de salmiac sont optiquement positifs ou optiquement négatifs.

Avec quelques substances, j'ai obtenu des particularités intéressantes. Ainsi, avec l'*acide urique*, les cristaux sont en octaèdres. Il est à remarquer que ce corps est très peu soluble dans l'eau (0 gr. 006 pour 100 gr). et cependant la quantité est suffisante pour modifier les cristaux.

Les cristaux de tartrazine s'orientent sur ceux de salmiac.

L'action du purpurate d'ammonium (murexide) est intéressante puisque ce corps montre bien que le faciès du cristal n'est changé que si la matière étrangère passe dans ce dernier.

La murexide, dont les cristaux sont probablement orthorhombiques, provoque la formation de très jolis cubes rouges pouvant atteindre d'assez grandes dimensions (jusqu'à 2 cm. de côté). Les cristaux sont toujours monoréfringents, mais par percussion ou par compression, ils deviennent biréfringents et polychroïques et avec eux, il est facile de voir que l'intensité du polychroïsme dépend de la biréfringence. Le maximum d'absorption a lieu suivant n_g .

J'ai déterminé la quantité de matière étrangère, dissoute dans l'eau-mère, nécessaire pour modifier le faciès des cristaux de chlorure d'ammonium. J'ai été conduit à énoncer la règle suivante, qui n'est pas sans exceptions, mais qui peut servir de guide:

La quantité de matière étrangère dissoute dans l'eau-mère, nécessaire pour modifier le faciès des cristaux de salmiac est d'autant plus grande, que son coefficient de solubilité dans l'eau est plus élevé.

Elle peut être troublée par le fait que ce n'est pas la matière elle-même qui agit directement, mais bien un de ses composés avec la substance donnant les cristaux.

Ainsi ce n'est pas la murexide qui modifie le faciès des cristaux de chlorure de sodium, mais un composé de cette matière avec le sodium.

6) CHLORURE DE SODIUM [101]

Les modifications des cristaux de chlorure de sodium, par les matières étrangères ajoutées à l'eau-mère, sont les premières ayant attiré l'attention des minéralogistes et chimistes. Elles ont été depuis l'objet de nombreuses recherches, surtout dans ces derniers temps. Beaucoup d'expérimentateurs ont voulu ne voir que l'influence de la vitesse de cristallisation, qui intervient certainement, car elle est modifiée par toute addition de matière étrangère à l'eau-mère, mais cette influence est dans ce cas tout à fait limitée. En effet on peut avoir des octaèdres en ajoutant des substances qui, par leur faible quantité, ont très peu d'action sur la vitesse.

J'ai montré que l'urée existait dans les cristaux octaédriques produits dans une solution contenant cette substance, en formant du nitrate d'urée, dont j'ai coloré les cristaux avec le bleu de méthylène.

En outre, j'ai signalé des corps nouveaux agissant sur le faciès des cristaux pour faire apparaître les faces de l'octaèdre. Parmi ces corps je signalerai le *formiate de sodium*, l'*acétate d'ammonium*, l'*oxamate d'ammonium*, l'*acétamide*, le *biuret*, la *murexide*.

Comme je l'ai fait remarquer à propos du chlorure d'ammonium, la murexide est un corps très intéressant puisqu'il colore les cristaux dont il modifie les formes. C'est plutôt une de ses combinaisons avec le sodium qui passe dans le cristal, mais peu importe au point de vue qui nous occupe ici, les cristaux rouges octaédriques se forment dans une solution contenant moins de 1/300 de son poids de murexide qui, par conséquent, ne peut pas agir en modifiant la vitesse de cristallisation.

Ces cristaux sont isotropes, mais ils deviennent biréfringents et polychroïques par compression. Le maximum d'absorption a lieu suivant n_g .

J'ai appelé autrefois les cristaux de salmiac et de sel marin contenant des matières étrangères des cristaux imbibés, voulant exprimer l'idée que la matière étrangère se trouvait sous le même état dans la solution et dans le cristal et qu'elle avait perdu tous ses caractères de l'état cristallin. J'ai abandonné ce terme pour celui de solution solide quand j'ai eu étudié les mélanges isomorphes de quelques substances.

7) PARTAGE DE LA MATIÈRE ÉTRANGÈRE ENTRE L'EAU-MÈRE
ET LE CRISTAL [49]

J'ai déterminé le coefficient de partage de la matière colorante entre la solution et les cristaux déposés. Les expériences ont été faites avec l'acide phtalique hydraté, dont 12 gr. ont été dissous à chaud dans un litre d'eau. L'acide phtalique est peu soluble dans l'eau froide (1/130 à 11°) mais à chaud le coefficient de solubilité est beaucoup plus élevé.

J'ai préparé dix solutions semblables contenant chacune une certaine quantité de bleu de méthylène et ayant fait cristalliser l'acide phtalique dans les mêmes conditions, j'ai déterminé le poids de matière colorante contenu dans 1 gr. de cristaux et l'ai comparé à celui existant dans la solution.

J'ai trouvé que les cristaux sont beaucoup plus colorés que la solution, que leur coloration est proportionnelle à la quantité de bleu de méthylène comme l'indiquent les quelques nombres suivants, C_1 et C_2 désignant la concentration du bleu dans l'eau et dans le cristal.

C_1	C_2	C_1/C_2
0,0005	0,019	0,0263
0,0002	0,0083	0,0241
0,00005	0,0020	0,025
0,000025	0,0011	0,0236

Le défaut de concordance absolue des rapports provient de l'inégalité de surface des cristaux déposés dans les différents vases. La constance du rapport C_1/C_2 indique que la molécule de bleu de méthylène se trouve sous le même état dans la solution que dans les cristaux. Du reste la couleur est la même. J'ai obtenu avec les cristaux de nitrate d'urée des résultats du même ordre.

8) DIFFUSION DE LA MATIÈRE COLORANTE DANS LES CRISTAUX

Généralement on admettait qu'elle n'était pas possible. Le pipéronal et la benzophénone fondus se colorent par l'indophénol. Les cristaux provenant de la solidification montrent des secteurs colorés et des secteurs incolores. Les secteurs colorés sont tout à fait homogènes et il s'agit d'une solution solide. Mais au bout de quelques jours si la préparation reste en place et presque instantanément, si elle est chauffée ou soumise à des chocs répétés, la teinte s'affaiblit beaucoup et il se produit un grand nombre d'inclusions cristallines d'indophénol, ayant toutes la même orientation. Par conséquent les molécules de la matière colorante, d'abord réparties régulièrement dans le cristal de pipéronal, ont diffusé à travers le réseau de ce dernier pour former de petits cristaux. La solution solide primitive n'est donc pas stable, il y a pour ainsi dire sursaturation cristalline.

Probablement les inclusions lamellaires microscopiques d'ilménite dans les cristaux d'hypersthène et de diallage, ont une origine semblable à celle des inclusions des cristaux de pipéronal.

9) ACTION DU SOLVANT [66]

Beaucoup de substances organiques peuvent se dissoudre dans des liquides absolument différents au point de vue chimique. Parfois le solvant a une grande influence sur la forme des cristaux déposés. Le

fait est bien connu des chimistes qui ne manquent jamais de le signaler.

En étudiant l'effet de l'addition de quantités déterminées d'alcool éthylique à des solutions aqueuses d'acide phtalique, j'ai montré que les modifications des faces sont liées à la présence de l'alcool dans les cristaux déposés, alcool qui a été dosé par la méthode très précise de M. Nicloux et qui, suivant sa quantité, dans le cristal, modifie plus ou moins ce dernier.

10) POLYCHROÏSME DES CRISTAUX COLORÉS [79]

Les cristaux colorés artificiellement, comme l'a constaté autrefois de Sénarmont avec ceux du nitrate de strontium hydraté, deviennent polychroïques.

J'ai montré que dans les cas où il s'agit d'une solution solide : acide phtalique hydraté, acide méconique, nitrate et oxalate d'urée, phlorizine, etc., les axes de l'ellipsoïde d'absorption coïncident avec l'ellipsoïde optique du cristal coloré. En outre, le maximum d'absorption se fait suivant la direction où la vitesse de propagation des radiations est la plus faible (direction du plus grand indice de réfraction n_g). Pour ces cristaux la loi de Babinet n'est jamais en défaut.

J'ai fait, en outre, des mesures pour voir les relations entre la biréfringence et le polychroïsme acquis. J'ai trouvé que ce dernier augmente avec la biréfringence et aussi dans le même cristal à mesure que la radiation a une plus courte longueur d'onde.

Pour faire les mesures, j'ai procédé de la manière suivante. Je choisis les cristaux presque incolores quand la direction n_p coïncide avec la section principale du nicol. Le cristal ou le nicol étant tournés de 90° la plage présente alors le maximum de coloration. Cette teinte est comparée à celle d'une solution titrée de la matière colorante. Le spectroscope oculaire, construit par Zeiss, permet d'établir facilement les comparaisons avec assez de précision.

J'ai constaté que toutes les solutions solides, les cristaux naturels (chrysotile, etc.) colorés artificiellement, les fibres organiques (soie, laine, coton, etc.) sont soumises à la même règle.

Ainsi les cristaux d'acide phtalique, d'acide méconique, de nitrate d'urée, très biréfringents ($n_g - n_p$ voisins de 0,30), sont très polychroïques alors que ceux de phlorizine, etc., peu biréfringents, le sont beaucoup moins. Cette relation est facile à voir avec les cristaux devenant biréfringents par compression; j'ai même essayé de construire un appareil pour mesurer indirectement la biréfringence accidentelle par la considération du polychroïsme.

11) PLATOCYANURE DE MAGNÉSIUM [110]

Cette dépendance du polychroïsme de la biréfringence paraissait infirmée par les cristaux de platocyanure de magnésium, cristaux ayant autrefois intéressé les minéralogistes à cause de leur fort polychroïsme. Ces cristaux étaient donnés comme étant peu biréfringents. J'ai remesuré les indices (ω 1,5608, ε 1,91; $\omega\varepsilon=0,35$) et trouvé une biréfringence très élevée en rapport avec le polychroïsme des cristaux.

A propos de la mesure des indices de ce corps faites pour plusieurs radiations, il est à remarquer que les nombres mesurés directement sont tout à fait différents de ceux obtenus par des procédés détournés, bien qu'en apparence, ils semblent très précis.

Ainsi voici quelques-uns de ces nombres :

Raies	Gaubert	Horn	Horn (1)
C	1,5585	1,363	1,388
D	1,5608	1,294	1,378
E	1,57	1,141	1,376

(1) Calculé d'après les observations de Schenck qui a étudié aussi la polarisation elliptique de la lumière fléchie sur les faces du cristal.

II. — CRISTAUX MIXTES

1) NITRATE DE PLOMB [13]

Les cristaux de nitrate de plomb, de baryum et de strontium ne se colorent dans une eau-mère contenant du bleu de méthylène que si ce dernier est en quantité suffisante pour saturer la solution. C'est ce qui explique les échecs de Retgers dans ses essais de coloration de ces cristaux. Il arrive bien que ces derniers se colorent, malgré le défaut de saturation de la matière colorante, mais il s'agit alors d'inclusions d'eau-mère dont la couleur est différente de celle des cristaux vraiment colorés.

Les cristaux de nitrate colorés ont une couleur rouge violacé ou bleu et sont très polychroïques; au début de mes recherches, j'ai attribué ce polychroïsme à la biréfringence du nitrate de plomb, l'ayant assimilé à celui du nitrate d'urée, mais il n'en est rien. Le polychroïsme est celui des cristaux de bleu de méthylène, qui montrent les teintes bleu et rouge violacé.

Le bleu de méthylène provoque la formation des faces du cube dans les cristaux de nitrate de plomb. C'est sur ces faces, en effet, que se dépose surtout la matière colorante. Dans une solution non saturée de bleu de méthylène, les premiers cristaux de nitrate qui se déposent sont en octaèdres et sont incolores ou bleus, s'ils contiennent des inclusions. Il arrive un moment, par suite de l'évaporation de l'eau, où la solution est aussi saturée de bleu, alors les faces du cube tronquent les angles de l'octaèdre et à la fin de la cristallisation, les cristaux peuvent être en cubooctaèdres ou même être en cubes parfaits.

Le bleu de méthylène provoque souvent la formation de stries sur les faces du cube identiques à celles de la pyrite triglyphe. Les cristaux présentent fréquemment les formes plus ou moins développées du

dodécaèdre pentagonal, mais les faces sont en général très étroites. Avec quelques tâtonnements, on peut obtenir des cristaux rappelant beaucoup ceux de la pyrite. Aussi en ai-je déduit que les cristaux de pyrite sont en octaèdres quand ils sont purs, et qu'ils doivent les faces du cube à la présence de matières étrangères. Cette supposition est appuyée du reste par d'autres faits.

2) SULFATE DE POTASSIUM [94]

Les cristaux de sulfate de potassium, colorés par le brun Bismark sont tabulaires, aplatis suivant g^1 et limités par des faces très étroites des zones pg^1 et h^1g^1 , et polychroïques. Mais alors que dans les uns le maximum d'absorption a lieu suivant n_g , dans les autres c'est suivant n_p . En outre, si les cristaux sont peu colorés, ils forment 4 secteurs, deux correspondant à la base p , montrent la coloration la plus intense suivant n_g , alors que dans les deux autres ayant pour base h^1 , le maximum d'absorption est suivant n_p . Il se produit encore des phénomènes plus compliqués dus à la forte biréfringence des cristaux de brun Bismark.

Ici le polychroïsme particulier des divers secteurs, montre nettement qu'il s'agit d'une association de cristaux d'espèce différente ayant une orientation commune.

3) GYPSE [67]

Les cristaux de gypse, produits dans une eau-mère pure, sont toujours allongés suivant l'axe vertical et limités par les faces g^1 , forme dominante, m et a^1 . L'addition à l'eau-mère de bleu de méthylène provoque l'allongement des cristaux suivant l'axe antéro-postérieur a et le raccourcissement de l'axe c . Avec plus de bleu, le cristal s'allonge, en outre, suivant l'axe b ; de telle sorte que leur faciès est identique à

celui de beaucoup de cristaux naturels. Les cristaux sont très polychroïques, ce qui n'est dû qu'au bleu de méthylène et nullement à l'ellipsoïde optique du gypse.

Les cristaux de sulfate de cuivre à $5H^2O$, de morphine, de nitrate de strontium hydraté, de sulfate de thallium [42] se colorent par le bleu de méthylène qui modifie leur faciès.

Comme on le verra plus loin, les sphérolites à enroulement hélicoïdal d'asparagine anhydre et de bitartrate de sodium, colorés par le bleu de méthylène, montrent un bon exemple de cristaux mixtes. Le sphérolite peut être détruit, les particules cristallines de la matière colorante, conservent leur position et leur orientation primitives.

a) CRISTAUX A FACES ARRONDIES [99]

Au cours de mes recherches, j'ai constaté la présence constante de faces arrondies appartenant aux mêmes formes, dans certaines conditions de cristallisation. Ainsi une solution d'acide phtalique contenant du bleu de méthylène et la matière fluorescente dérivée de la physostigmine que j'ai décrite, laisse déposer des cristaux toujours aplatis suivant la face g^1 , mais avec un contour elliptique leur donnant une apparence discoïde.

Il semble que leur production doive être attribuée à une modification continue du milieu dans lequel se produisent les cristaux. Chaque substance étrangère provoquant la formation d'un faciès particulier, si l'une d'elles est absorbée plus que l'autre, la solution agit progressivement d'une manière différente. Ces cristaux arrondis plongés dans une solution pure reprennent leur forme polyédrique.

Les figures de corrosion obtenues dans l'eau pure et dans l'alcool sont différentes, mais le mélange des deux, par suite de l'évaporation graduelle de l'alcool donne des formes arrondies. Le phénomène est le même dans les deux cas [51].

b) PRODUCTION DE MACLES [7, 72, 73, 98, 100]

La présence de matières étrangères modifiant le faciès du cristal, peut provoquer aussi la formation de macles. Les cristaux de chlorate de potassium colorés par la tartrazine, le rouge Saint-Denis peuvent être maclés suivant la face *m*.

Les cristaux des perchlorates de potassium et d'ammonium, colorés par le bleu de méthyle, sont maclés suivant la face *a*².

On a là deux cas certains où la matière étrangère agit pour produire des macles. La présence des sulfates de baryte de plomb favorise de la même manière les macles des cristaux d'anhydrite.

Les macles se produisent aussi sans intervention de matières étrangères, je signale quelques observations ici, bien qu'elle ne soient pas tout à fait à leur place.

L'étude de celles du composé *urée et chlorure de sodium* m'a montré que les macles ne se produisent que si la cristallisation est rapide ou troublée.

Les cristaux de *cholestérine* obtenus à chaud par solidification d'une masse fondue, montrent en se refroidissant 2 séries de bandes maclées très fines, rappelant celles des feldspaths. Elles disparaissent quand on élève la température.

Les cristaux de *nitrate de plomb*, très aplatis suivant les faces de l'octaèdre, peuvent, par suite de l'influence de courants existant dans le liquide et des actions capillaires, s'attirer, s'accoler, pour ainsi dire, suivant la face d'aplatissement et prendre la même orientation. Dans le cas où l'un des deux cristaux tourne de 180° par rapport à l'autre, il se produit la macle des spinelles. Avec un peu de patience, l'expérience est assez facile à réaliser.

L'étain, fondu entre deux lames de glace et convenablement refroidi, peut donner des plages très étendues formées d'un cristal unique.

Un choc brusque avec une aiguille donne : 1° du côté opposé à la surface percée, une croix en relief, dont les branches très larges peuvent être comparées à celles que j'ai décrites dans la fluorine et que plus tard Osmond et Cartaud ont obtenues avec des cristaux de fer ; 2° des bandes maclées formant deux ou trois séries suivant l'orientation de la plage, rappelant par la facilité avec laquelle elles se produisent et leur forme, celle du chlorure de baryum obtenues artificiellement.

Le plissement ou la torsion des lames d'étain formées d'un seul cristal donne aussi des macles. Il semble que c'est à la production de ces dernières qu'il faut attribuer le cri de l'étain.

c) ACTIONS CAPILLAIRES [25]

Dans la théorie de P. Curia, développée par G. Wulff et autres, les actions capillaires, entre le cristal et l'eau-mère, jouent un rôle essentiel dans la formation des faces. Dès le début de mes recherches j'ai cherché à établir des différences avec les diverses formes et je m'en occupe encore. J'ai fait autrefois de nombreuses mesures avec des cristaux artificiels et naturels, en employant la méthode de G. Quincke. Les résultats n'ont pas été satisfaisants. Un fait que j'ai observé présente un certain intérêt. Une goutte liquide déposée sur une lame de clivage de gypse a un contour elliptique. Le grand axe de l'ellipse coïncide avec celui de la figure représentant la conductibilité calorifique sur la même face. Le rapport du grand axe au petit est de 1,06.

En ce moment, j'étudie les cristaux qui tournent sur l'eau en se dissolvant inégalement aux deux extrémités. La rotation diminue à mesure que la quantité de matière dissoute augmente dans le liquide et n'a plus lieu dans une solution saturée. Je cherche à établir une relation entre la rotation et la symétrie cristalline. La difficulté est de trouver

de bons matériaux d'étude, cependant j'ai obtenu déjà des faits intéressants.

d) CAUSES DE LA MODIFICATION DU FACIÈS DU CRISTAL

Il est bien difficile de déterminer l'action des matières étrangères passant dans le cristal pour modifier les faces. La première idée, qui m'est venue autrefois à l'esprit, c'est qu'elles agissaient comme un vernis et même, j'ai fait de nombreux essais en couvrant d'une couche de collo-dion ou de vernis plusieurs cristaux des substances les plus diverses. Dans les essais que j'ai faits, je n'ai pas obtenu de résultats satisfaisants. Il s'agissait, en somme, de répéter les expériences de L. Pasteur, qui recouvrait les faces de bimalate d'ammonium de papier métallique. Mais ayant observé qu'avec certains cristaux, c'était perpendiculairement aux faces attirant le plus de matière colorante que la vitesse était la plus grande, j'ai cherché d'autres interprétations.

Il me semble que la modification du faciès dans le cas de syncrystallisation, peut être rattaché au même phénomène que celui de la production des faces octaédriques des cristaux de certains iodures alcalins par une lame de clivage des micas potassiques. La face de clivage de mica provoque, à son contact, non seulement la formation de la face octaédrique de l'iodure, mais aussi celle de la face qui lui est parallèle.

C'est sur ce fait que je me suis basé pour donner une explication de la formation des faces du cube dans les cristaux de nitrate de plomb, produits dans une eau-mère saturée de bleu de méthylène.

Une substance ne formant qu'un squelette de cristaux peut orienter un gros cristal, comme le fait supposer la régénération des sphérolites à enroulement hélicoïdal par le bleu de méthylène (asparagine, bitartrate de sodium) et ceci vient encore à l'appui de mon interprétation.

C. — MÉLANGES ISOMORPHES

1) CONSTITUTION DES CRISTAUX

Pour étudier la constitution des cristaux des mélanges isomorphes, je me suis adressé à des séries dont les membres ont au moins une propriété particulière : différences dans la coloration, la réfraction, le domaine de stabilité.

J'ai examiné les cristaux des séries suivantes remplissant les conditions nécessaires à l'observation :

1° Mélanges de perchlorates de potassium et d'ammonium avec le permanganate de potassium, des chromates, sulfates, sélénites de potassium, de césium et de rubidium avec le manganate de potassium ;

2° Mélanges des sels de thallium, d'argent et de plomb avec les sels correspondants de potassium, de sodium et de baryum (différence des indices de réfraction produisant l'opacité des cristaux) ;

3° Mélanges contenant des sels d'argent ou de manganate de potassium (stabilité).

Les cristaux des chromates et sélénites de potassium, de rubidium et de césium, formés dans une solution contenant du manganate de potassium, se colorent en vert, quel que soit le degré de dilution de ce dernier sel. La quantité de manganate contenue dans les cristaux de chromate ou de sélénite est proportionnelle à celle qui se trouve dans la solution, du moins tant que celle-ci est inférieure à 5 %. Les cristaux colorés sont stables, d'une homogénéité parfaite et presque sans polychroïsme, à cause de la faible biréfringence des cristaux colorés. Ces cristaux colorés se comportent comme ceux d'acide phtalique, d'acide méconique, de nitrate et d'oxalate d'urée colorés par le bleu de méthylène ou de salmiac colorés par le FeCl^3 (*structure A*).

Lorsque la solution contient suffisamment de manganate pour laisser déposer des cristaux de ce sel, les cristaux du type A continuent à s'ac-

croître, mais les nouvelles couches sont formées d'un mélange de cristaux du type A et de manganate. Les deux sortes de cristaux ont la même orientation. Il s'agit là d'une syncristallisation de deux substances différentes (*structure B*).

Les sulfates de K, de Ru, de Cæ, cristallisant dans une solution même très colorée par du manganate de potassium sont incolores et par conséquent purs. Mais ils se colorent ensuite quand le manganate de potassium commence à s'altérer et, il s'agit alors d'un groupement de cristaux (type B).

Si, au début, on prend une solution suffisamment riche en manganate pour laisser déposer des cristaux de ce sel et, surtout si le liquide d'abord chaud, est convenablement refroidi pour que le sulfate et le manganate cristallisent, il se produit des cristaux du type B. Ils sont instables par suite de l'altération des cristaux de manganate alors que ceux du type A se conservent indéfiniment.

Les perchlorates de potassium et d'ammonium cristallisant avec le permanganate de potassium fournissent des cristaux du type A, tant que la solution n'est pas saturée de permanganate, si la saturation a lieu il y a formation de cristaux du type B.

Le terme de *solution solide* doit être réservé aux cristaux du type A, que les substances soient isomorphes ou n'aient aucun rapport cristallographique entre elles. Le corps dissous, c'est-à-dire celui qui se trouve en petite quantité par rapport à l'autre, peut même être liquide à la température ordinaire, comme c'est le cas pour l'alcool éthylique dissous dans les cristaux d'acide phtalique, ou même gazeux. Les zéolites doivent être considérées comme des solutions solides.

Les cristaux du type B sont des cristaux mixtes. Un exemple de solution solide me paraît être réalisé par le graphite qui a été plongé dans l'acide nitrique fumant. L'acide nitrique se dégage quand on chauffe les lames de clivage de ce minéral, mais semble devoir rester éternellement dans les mailles du graphite à la température ordinaire. Il reste fixé même dans des solutions d'ammoniaque, de potasse de soude. Je

conserve depuis cinq ans des lamelles dans ces liquides, elles foisonnent comme le premier jour.

2) STRUCTURE EN SABLIER DES CRISTAUX ISOMORPHES [50]

Les mélanges isomorphes des nitrates de baryum et de plomb ont été étudiés par plusieurs chercheurs et en particulier par A. Fock. Ayant constaté que les matières étrangères à l'eau-mère ne sont pas absorbées de la même manière par les faces appartenant à des formes différentes ; rapprochant ensuite de ce fait l'existence dans la nature de cristaux présentant la structure en sablier, j'ai eu l'idée de voir si une substance, ajoutée en petite quantité à l'eau-mère d'un corps isomorphe, s'était répartie de la même manière dans les cristaux de ce dernier. Je me suis adressé aux nitrates de baryum et de plomb, ce dernier métal étant, dans ce cas, très facile à doser.

Les pyramides correspondant aux faces de l'octaèdre des cristaux de nitrate baryte, formés dans une solution contenant une petite quantité de nitrate de plomb, contiennent plus de plomb, que celles qui ont pour base les faces du cube.

Dans ce cas, il s'agit d'une solution solide comme je l'ai définie plus haut. Cela explique les propriétés optiques des cristaux.

D. — DESTRUCTION DU CRISTAL

1) FACES DE DISSOLUTION [14, 16, 92, 99]

Un cristal en voie de destruction par dissolution, combustion, sublimation, etc., peut être limité par des faces planes, formant des biseaux, des tronçatures sur les arêtes ou des pointements sur les angles. Ces faces peuvent participer à la formation des figures de corrosion.

J'ai étudié les faces de dissolution de la calcite, de la dolomie, etc., et constaté que certaines formes de la calcite comme b^1 , e^3 , ne donnent pas de figures de corrosion. Les arêtes des solides constitués seulement par ces faces, ne sont pas tronquées par des arêtes ou des biseaux et persistent jusqu'à la fin de la disparition du cristal attaqué par un acide.

Au contraire, les arêtes b du rhomboèdre de clivage sont remplacées par un biseau (formation du scalénoèdre b^x).

L'influence de la vitesse d'attaque par les acides sur la forme du scalénoèdre b^x a été étudiée. J'ai constaté que l'angle $b^x b^x$ sur b^1 augmente avec l'activité de l'acide employé.

L'activité de l'acide a été mesurée par la vitesse d'attaque du cristal. J'ai déterminé le poids perdu par un gros rhomboèdre de clivage, dont la surface peut être exactement mesurée. Le cristal était plongé dans les divers acides à différents degrés de concentration pendant un temps déterminé. Le poids en milligrammes dissous par centimètre carré et par seconde exprime la vitesse d'attaque.

Avec la dolomie, j'ai trouvé après attaque avec l'acide azotique, toutes les observations étant faites dans les mêmes conditions, les nombres suivants, extraits du tableau que j'ai publié :

Avec AzO^3H , 40° B. bouillant, l'angle $b^x b^x$ sur l'arête b est de 130° (vitesse d'attaque 0 mg. 20). Avec l'acide dilué à 50 % l'angle est de 121° (vitesse d'attaque 0 mg. 141). L'acide à 20 % (vitesse d'attaque 0 mg. 049) donne un angle de 113° .

Ce qui est remarquable, c'est que la durée de l'attaque n'intervient pas pour modifier la valeur des angles, mais les facettes deviennent plus larges.

2) FIGURES DE CORROSION [14, 16, 92, 99, 51]

Les faces de dissolution pouvant être influencées par la vitesse d'attaque, les figures de corrosion sont forcément modifiées de la même manière. La nature des faces limitant les cavités peut même être complètement changée.

J'ai étudié l'influence de quelques acides à divers degrés de dilution et à des températures différentes et constaté que la forme des figures, dépend surtout de la vitesse d'attaque du cristal. Avec l'acide chlorhydrique convenablement dilué, les figures sont tout à fait différentes de celles obtenues avec l'acide concentré, mais sont identiques à celles produites dans l'acide acétique, si dans les deux cas l'activité est la même.

De même l'attaque de la calcite par un acide faible donne des figures ayant la forme générale (la symétrie à part) de celles de la dolomie attaquée par un acide fort. Il faut seulement que les vitesses d'attaque soient à peu près les mêmes.

La température modifiant la vitesse d'attaque il est tout naturel que les figures de corrosion soient modifiées.

L'acide phtalique donne par dissolution dans un mélange d'eau et d'alcool des figures elliptiques, alors qu'elles sont polyédriques, mais avec des formes différentes, avec chaque liquide séparé. La forme est due à une modification continue du mélange par suite de l'évaporation de l'alcool.

II

ÉDIFICES HÉLICOÏDAUX

Les sphérolites à enroulement hélicoïdal sont rares dans les minéraux. Ils ont été seulement signalés dans la calcédoine (Michel Lévy et Munier-Chalmas), la dahllite et la dufrénite (A. Lacroix). Il est probable qu'ils sont plus fréquents dans la nature qu'on est porté à le supposer. Comme je vais l'indiquer dans la suite, un édifice hélicoïdal peut former des cristaux isolés, des faisceaux de fibres n'attirant pas l'attention de l'observateur non prévenu.

Toutes mes recherches ont été faites avec des sphérolites obtenus par solidification d'une masse fondue ou par cristallisation d'une eau-mère. Elles ont été entreprises le jour où M. Wallerant a montré qu'on pouvait obtenir artificiellement des édifices hélicoïdaux avec tous les modes possibles d'enroulement.

En dehors des corps préparés dans le laboratoire, j'ai trouvé des sphérolites dans la réaumurite de M. A. Lacroix, produit provenant de la dévitrification du verre affectuée dans certaines conditions.

Je vais décrire quelques édifices particuliers que j'ai découverts.

1) ENROULEMENT DE CRISTAUX AUTOUR D'UN AXE [96 bis]

La thébaïne peut donner des édifices très curieux montrant l'enroulement autour d'une axe sans aucune interprétation (fig. 1).

Dans la masse vitreuse obtenue par solidification de la masse fondue, il se produit parfois au bout de plusieurs jours après la fusion, des fibrilles présentant des groupements divers.

Le plus intéressant est celui qui est constitué par la rotation, toujours opérée dans le même sens de petits cristaux fibreux autour d'un axe, l'allongement optique des fibres est suivant n_g , par conséquent elles

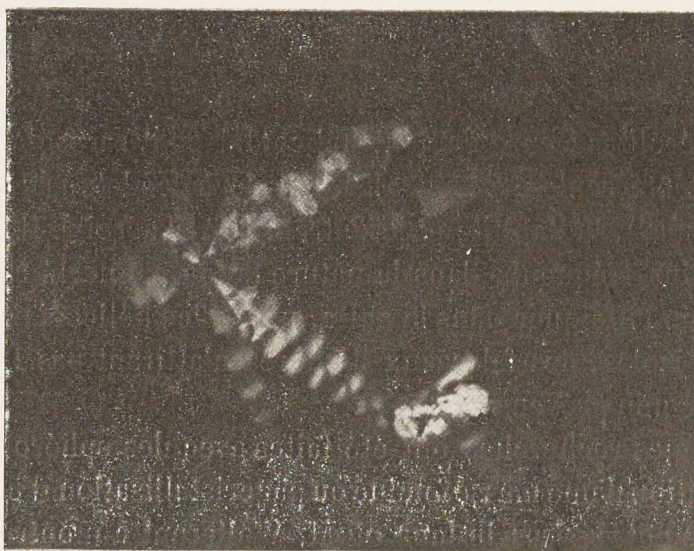


FIG. 1. — Enroulement hélicoïdal de fibres autour d'un axe.

tournent autour de la direction de n_p . Ces fibres étant gênées dans leur développement, la faculté de cristalliser variant d'une partie de la plaque à l'autre (les préparations dans lesquelles se sont produits ces édifices avaient été fondues à diverses reprises et s'étaient, par conséquent, légèrement altérées) les enroulements présentent divers aspects. Ils sont parfois très réguliers; les fibres ont la même longueur et le pas de l'hélice est le même.

2) ENROULEMENT EN SPIRALE [64, 73, 114]

La cholestérine donne de beaux édifices à enroulement hélicoïdal, mais les échantillons d'origines diverses sont loin de donner des résultats identiques quant à la grosseur des sphérolites ou à leur enroulement,

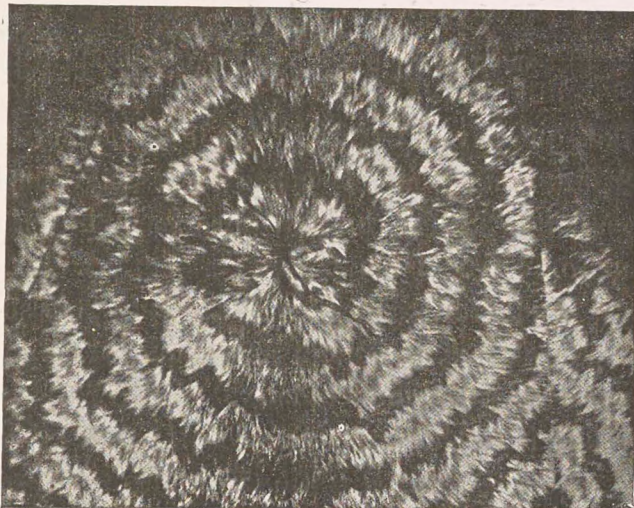


FIG. 2. — Cholestérine. Sphérolite à enroulement hélicoïdal et en spirale.

cela provient certainement de la présence d'impuretés, les unes favorisant l'enroulement alors que les autres l'empêchent. La cristallisation dans tous les cas doit avoir lieu à froid, la substance restant facilement surfondue. L'enroulement se fait de différentes manières.

J'ai trouvé une variété singulière de ces sphérolites. En même temps qu'il existe un enroulement des fibres autour de n_p (fig. 2) les plages de même biréfringence, au lieu de former des anneaux, constituent

une spirale. Ceci ne doit pas être un effet du hasard, car dans un grand nombre de préparations j'ai constaté que presque toujours l'enroulement se faisait en sens inverse des aiguilles d'une montre à partir du centre.

Ce fait doit être relié à celui de la torsion des fibres dans un plan, toujours dans le même sens, de certains sphérolites d'acide malique et autres et de la division en secteurs des sphérolites.

Les sphérolites d'asparagine de la modification α présentent parfois un enroulement en spirale. En partant du centre, il se fait dans le sens des aiguilles d'une montre avec l'asparagine droite et en sens inverse avec l'asparagine gauche.

3) ENROULEMENT DANS UN CRISTAL ISOLÉ [130]

Un autre fait, que j'avais entrevu dans les cristaux de thébaïne et surtout d'acide phtalique, avait été contesté. Il s'agit de l'enroulement des éléments cristallins dans un cristal. Dernièrement j'ai fait des observations enlevant toute indécision.

Les cristaux d'acide hippurique orthorhombiques sont héliédres holoaxes et par conséquent possèdent une symétrie compatible avec la faculté de donner des édifices hélicoïdaux.

Fondu sur une lame de verre, l'acide hippurique reste en surfusion, mais si on amorce la cristallisation avec un germe cristallin, la température étant maintenue un peu au-dessous du point de fusion de (180 à 185°), il se forme des cristaux aciculaires, très allongés et à accroissement lent. Leur largeur peut atteindre 0 mm. 15 et leur longueur n'est limitée que par les dimensions de la préparation ou la rencontre d'un autre cristal.

En lumière naturelle, les cristaux ne présentent rien de particulier, mais avec les nicols croisés, ils montrent des bandes obscures transversales, séparant des plages les unes plus courtes que les autres, alternant régulièrement.

L'examen optique montre que les parties obscures sont perpendicu-

lares à un axe optique. Il s'agit d'un enroulement des éléments cristallins autour de l'indice moyen, n_m qui coïncide ici avec l'axe vertical c du cristal. Le pas de l'hélice est très grand et dépend de la vitesse de cristallisation et de la matière étrangère, provenant de l'altération de l'acide hippurique au moment de sa fusion.

L'existence de cristaux isolés à enroulement hélicoïdal permet de comprendre toutes les formes des sphérolites, dont les fibres peuvent avoir des propriétés différentes. Quelquefois un sphérolite est composé de secteurs dans lesquels le mode d'enroulement est particulier. Ainsi les sphérolites d'hélénine comprennent deux secteurs opposés formés de fibres à enroulement autour de n_g , alors que dans tout le reste la rotation des fibres se fait autour de n_m . Il existe même des sphérolites de cholestérine, soufre, etc., dont l'enroulement de chaque fibre a un point d'origine différent. Il n'y a ni anneaux, ni croix noire.

4) POLARISATION CIRCULAIRE [104]

Une plaque et même toute la préparation peuvent polariser circulairement la lumière transmise. Il faut que les sphérolites à enroulement hélicoïdal soient très petits. Leurs diamètres ne doivent pas dépasser l'épaisseur de la préparation, 0 mm. 02, mais ils peuvent être plus petits. Au milieu de ces petits sphérolites, il existe parfois des individus plus grands montrant deux, trois, quatre pas de l'hélice, la lumière polarisée circulairement est en quantité plus faible, mais le phénomène est visible.

Pour obtenir de petits sphérolites, la cholestérine, fondue sur une lame de verre et recouverte d'un couvre-objet, est refroidie rapidement en agitant la préparation dans l'air, ou même en soufflant dessus. L'addition d'une petite quantité de matière peut parfois, en augmentant le nombre de noyaux cristallins et diminuant par conséquent les dimensions des sphérolites, favoriser la formation de bonnes préparations. J'ai

pu obtenir des plages constituant de bons polarisateurs, ayant 4 centimètres de côté en ajoutant $1/25$ d'anisaldasine.

Les préparations microscopiques d'un tel mélange possèdent une belle couleur bleue par diffusion de la lumière et une couleur rougeâtre à la lumière transmise. Les rayons bleus réfléchis sont polarisés circulairement en sens inverse des rayons transmis, c'est-à-dire que leurs vibrations sont *sinistrorsum*. On a donc là un fait analogue à celui qui a été observé avec les liquides anisotropes optiquement négatifs.

Les sphérolites formant les plages polarisant circulairement la lumière sont constitués par des fibres dont l'enroulement forme à peine un pas de l'hélice. La croix noire est mal indiquée ou n'existe pas et, entre les nicols croisés, l'extinction est roulante, les sphérolites, se gênant mutuellement pendant leur accroissement final, n'ont pas de contour circulaire. La lumière traversant la plaque est transmise surtout dans la direction axiale des fibres perpendiculaires à la lame.

J'ai obtenu des plages polarisant circulairement la lumière avec d'autres substances. Le phénomène a la même origine.

5) EMPLOI DE LA PLATINE DE FÉDOROFF POUR DÉTERMINER LE SENS
DE L'ENROULEMENT [96 bis]

Les observations sont faites en lumière parallèle. Les fibres à examiner sont orientées de manière à passer par le centre de la platine et à faire un angle de 45° avec la section principale des nicols. Dans cette position, elles offrent les teintes de polarisation les plus vives.

La platine étant d'abord perpendiculaire à l'axe du microscope, on repère la position des anneaux sur ces fibres, ainsi orientées, par rapport à une cassure, une inclusion ou tout autre accident de la préparation. On fait ensuite basculer la platine. Il y a un déplacement des anneaux vers le N.-O. ou vers le S.-O. suivant le côté vers lequel s'incline la platine. En l'inclinant toujours dans le même sens, il est facile de voir comment se fait l'enroulement.

6) DÉPLACEMENT DES ANNEAUX PSEUDOPOLYCHROÏQUES PAR LA ROTATION
DU NICOL [107]

Une des modifications cristallines de l'anisalamidoazotoluol donne des sphérolites montrant des anneaux en lumière naturelle jaunes et rouges. L'enroulement des éléments cristallins se fait autour du grand indice n_g . Ce qui est remarquable, c'est que les anneaux, examinés avec un seul nicol se déplacent par la rotation de ce dernier. Le phénomène passerait peut-être inaperçu si le sens de l'enroulement était le même pour tout le sphérolite, mais celui-ci est composé de secteurs dans lesquels le sens de l'enroulement est différent. Par conséquent dans deux secteurs contigus les anneaux de l'un s'éloignent du centre, alors que les autres se rapprochent quand le nicol supérieur tourne. Pour une rotation de 180° , le déplacement d'un anneau correspond à la distance de deux anneaux consécutifs. Le phénomène est très net.

L'étude des propriétés des anneaux montre que la fibre polarise la lumière (pseudopolychroïsme) par suite de sa structure. Elle est probablement formée de petits éléments cristallins laissant entre eux des intervalles et la lumière est polarisée par diffraction. Comme les éléments tournent autour de la fibre, le plan de polarisation varie de position d'une manière continue sur le parcours de cette dernière. Les anneaux paraissent obscurs ou plutôt bruns quand le plan de polarisation est, aux points où ils apparaissent, à angle droit avec la section principale du nicol.

Ces anneaux, montrent facilement sans aucune interprétation, que l'enroulement autour des fibres peut se faire en sens contraire.

Le même phénomène est visible dans les anneaux obtenus avec d'autres substances, mais beaucoup moins nettement. Dans le cas où l'enroulement dans toutes les fibres se fait dans le même sens, il faut fixer la position d'une plage par rapport à un accident de la préparation et examiner le déplacement de l'anneau ou fragment d'anneau produit par le pseudopolychroïsme.

7) RÉGÉNÉRATION D'UN ÉDIFICE HÉLICOÏDAL DÉTRUIT [114]

Les sphérolites des formes α et β de l'asparagine anhydre, abandonnés dans une pièce humide, perdent toutes leurs propriétés par suite de l'hydratation de l'asparagine. Il se forme des fibres ou de petits cristaux sans aucune orientation commune avec les fibres du sphérolite enroulé primitif qui paraît complètement détruit.

Mais la préparation étant portée un moment à la température de 100° , le sphérolite primitif réapparaît avec tous ses détails de structure, il est pour ainsi dire régénéré.

Ce fait doit être attribué à la présence d'une substance étrangère formant un cristal mixte avec l'asparagine, au même titre que le bleu de méthylène colorant les sphérolites. C'est le squelette cristallin, n'ayant pas subi de modification, qui oriente les particules de l'asparagine au moment où elles perdent leur eau. Cette hypothèse est appuyée, par ce qui se passe avec les sphérolites de bitartrate de sodium coloré par le bleu de méthylène. Le sphérolite peut-être détruit mais les particules cristallines de bleu gardent leur position.

8) ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ÉDIFICES HÉLICOÏDAUX [130]

L'hélénine cristallisant à la température ordinaire, après avoir été fondue sur une lame de verre, donne de beaux sphérolites dont l'enroulement des fibres se fait autour de l'axe moyen. Il existe aussi des secteurs à enroulement autour de n_g .

Ces sphérolites ne montrent aucune fibrosité, aucun pseudo polychroïsme en lumière naturelle, indiquant l'enroulement. Mais si on chauffe la préparation il se produit des fibres correspondant surtout aux zones perpendiculaires à la bissectrice obtuse, fibres ne disparaissant pas par refroidissement. En même temps, la biréfringence la plus forte (voisine de 0,020) diminue graduellement, la couleur des zones se

modifie. Celles qui correspondent à la bissectrice aiguë deviennent presque monoréfringentes; il semble alors qu'on a affaire à l'enroulement d'un cristal uniaxe très peu biréfringent. Par refroidissement les zones réapparaissent avec les apparences du début.

J'ai constaté des modifications de la biréfringence en chauffant, un peu au-dessous du point de fusion, les sphérolites de cholestérine.

9) COLORATION DES ÉDIFICES HÉLICOÏDAUX [114 et 120]

Les sphérolites à enroulement hélicoïdal peuvent se colorer et comme l'orientation des éléments se modifie sur le parcours de la fibre, les anneaux montrent en lumière naturelle des couleurs différentes. Les deux modes de coloration existent comme dans les cristaux.

Les sphérolites d'asparagine, de bitartrate de sodium, etc., forment des *cristaux mixtes* avec le bleu de méthylène et beaucoup d'autres matières colorantes. Certains de ces édifices montrent bien l'indépendance des deux corps entrant dans la constitution du cristal mixte.

10) ÉDIFICES HÉLICOÏDAUX DE QUELQUES SUBSTANCES ORGANIQUES [64, 73, 103, 96, 104, 109, 114]

J'ai étudié les édifices à enroulement hélicoïdal de plusieurs substances organiques. Ils permettent, aussi bien que les cristaux, de caractériser les modifications polymorphiques d'un corps, surtout en attirant immédiatement l'attention de l'observateur. Il est ensuite facile de déterminer le domaine de stabilité de chaque forme.

Voici l'énumération des principales substances étudiées :

Cholestérine, codéine, thébaïne, narcotine, benzoate de naphthyle, asparagine anhydre, saccharine de Pélégot, isodulcites inactive, droite et gauche, vanilline, différentes sortes de muscs artificiels, acide phtalique, antipyrine, bitartrates de sodium, d'ammonium, etc., acide malique,

bimalate d'ammonium, hélénine, sucres, camphres divers, sulfonal, trional, rhamnose, thiosinamine, etc., etc. Je vais donner quelques indications sur les corps suivants :

L'asparagine anhydre est trimorphe. Une forme stable et deux autres qui le sont inégalement. Elles présentent des sphérolites à enroulement hélicoïdal, sphérolites qui sont caractéristiques pour chaque forme et qui en outre se colorent par un grand nombre de matières colorantes, donnant à chaque modification une couleur particulière. Les sphérolites de la forme α se colorent moins que ceux de la forme β , dont les fibres sont par conséquent plus polychroïques.

Ce qui est à remarquer c'est que ce polychroïsme ne suit pas la règle de Babinet. En effet tantôt le maximum d'absorption a lieu suivant n_g , tantôt suivant n_p .

La matière colorante forme donc avec l'asparagine des cristaux mixtes, ce qui est mis en évidence par le fait suivant :

Les fibres des sphérolites de la forme β colorées par le bleu de méthylène, par suite de l'hydratation de l'asparagine, se transforment en cristaux, n'ayant aucune orientation commune avec elles. Cependant le polychroïsme garde ses caractères comme s'il n'y avait eu aucune modification. Par conséquent, les particules de la matière colorante ont conservé leur position et leur orientation primitives, malgré la transformation et l'orientation nouvelle des molécules d'asparagine.

Bitartrate de sodium. — Les sels anhydre et hydraté donnent des sphérolites prenant une coloration différente avec le bleu de méthylène dans la solution. Tous les deux forment des sphérolites qui sont très polychroïques, le maximum d'absorption a lieu suivant n_p dans les fibres du sel hydraté et suivant n_g dans le corps anhydre. Donc, il s'agit ici de cristaux mixtes comme l'indiquent du reste d'autres caractères et en particulier le suivant.

Les sphérolites du sel hydraté montrent une propriété identique à celle que j'ai trouvée dans les sphérolites d'asparagine anhydre. Chauffés ils perdent leurs propriétés optiques par suite de la formation du sel anhydre, dont les fibres sont bien différentes, et, cependant, le poly-

chroïsme n'est pas modifié, les particules cristallines de bleu de méthylène gardant leur position et leur orientation primitives.

Le *bimalate d'ammonium* donne aussi des édifices à enroulement hélicoïdal.

Acide malique. — Forme des masses plus ou moins sphériques, ressemblant parfois à des choux-fleurs. Ce sont, dans beaucoup de cas, des sphérolites à enroulement hélicoïdal, dont les fibres au lieu d'être radiales sont plus ou moins courbes. Des sphérolites obtenus sur une lame de verre présentent un enroulement hélicoïdal autour de l'indice moyen n_m .

J'ai constaté que la présence du nitrate d'uranyle dans la solution diminue le pas de l'hélice. Il y a probablement une relation de ce fait avec l'action qu'a le nitrate de modifier le pouvoir rotatoire de la solution.

La *sulfo-urée* donne des édifices hélicoïdaux si elle est légèrement altérée. De même l'*acide phtalique* hydraté donne de beaux sphérolites (enroulement autour de n_g) en cristallisant sur une lame de verre, avec le produit dérivé de la physostigmine. Ce qui est remarquable c'est que la présence, dans la solution, du bleu de méthylène empêche l'enroulement, mais donne des cristaux à contour elliptique.

Codéine. — Quatre, des cinq modifications polymorphiques dont j'ai établi l'existence, donnent de beaux édifices à enroulement hélicoïdal. Ils se forment aux dépens d'une masse vitreuse provenant de la usion de la codéine.

Thébaïne. — La forme stable (α) donne des cristaux si la cristallisation est assez voisine du point de fusion. Quand la température est plus basse, il se produit des cristaux enroulés comme ceux d'acide hippurique que j'ai décrits, mais avec un enroulement beaucoup moins net et des sphérolites dont l'enroulement dextrorsum se fait autour de n_g .

Une autre forme cristalline (β) donne des sphérolites à anneaux très serrés.

La thébaïne m'a offert des édifices particuliers dont il a été question plus haut.

Acide *opianique*, *quinidine*, *papavérine* peuvent aussi donner des formes enroulées:

Narcotine. — Au moins trimorphe. La forme instable β donne des sphérolites à enroulement.

La forme γ se produisant entre 30 et 60° donne des sphérolites du type que j'ai décrit plus haut.

III

CRISTAUX MOUS ET LIQUIDES

A. — MESURE DES INDICES DE RÉFRACTION

La mesure des indices de réfraction des liquides anisotropes a été faite avec réfractomètre à réflexion totale.

Une platine creuse dans laquelle passe un courant de vapeur : eau, alcool, etc. provenant du liquide bouillant, permet de fondre la substance et de maintenir une température rigoureusement constante quelle que soit la durée de l'opération.

Le réfractomètre était muni d'un dispositif, permettant d'examiner la préparation en lumière parallèle avec les nicols croisés, de telle sorte qu'à chaque instant, il était possible de voir la préparation et de mesurer le pouvoir rotatoire en même temps que les indices.

Le grand monochromateur de Wulffing permettait d'obtenir toutes les raies. J'ai fait seulement les mesures avec B, C, D, E, F. Une forte lumière est naturellement nécessaire, elle était fournie par une lampe à arc dont l'intensité était de 10 à 12.000 bougies.

La demi-boule s'échauffe au contact de la préparation, mais les opérations sont suffisamment rapides pour que la partie de la boule d'où émergent les rayons reste à la température du laboratoire.

Le même appareil m'a permis de mesurer les indices de substances molles dont les cristaux donnent des plages orientées perpendiculairement à l'axe optique.

1) INDICES DE RÉFRACTION DES CORPS PURS [90-97^{bis}]

J'ai mesuré les indices de quelques substances pures et ai trouvé des nombres très voisins de ceux donnés par Dorn et Lohmann et de Stumpf. J'ai aussi déterminé ceux de quelques corps qui n'avaient pas été étudiés. Je veux signaler ceux du caprinate de cholestérine qui donne des cristaux optiquement positifs et des cristaux négatifs. Voici les nombres pour la raie D :

Phase négative à 20° :

$$\omega = 1,4874, \varepsilon 1,5440, \varepsilon - \omega = 0,0566 ;$$

Phase négative à 78° :

$$\omega 1,4943, \varepsilon 1,4750 \quad \omega - \varepsilon = 0,0185.$$

La phase optiquement positive, même en tenant compte de la température est plus réfringente et surtout plus biréfringente que la phase négative. Cela se retrouve pour tous les corps susceptibles de présenter les deux phases. Il est aussi à remarquer que tous liquides négatifs des sels de la cholestérine ont des indices de réfraction et une biréfringence voisins de ceux de la phase négative du caprinate. De même, les composés cholestériques ne montrant que la phase positive, ont des indices et une biréfringence voisines de ceux de la phase correspondante du caprinate.

2) INDICES DE RÉFRACTION DES MÉLANGES

L'étude des indices de réfraction des mélanges m'a fourni des résultats tout à fait intéressants.

Il est à remarquer que le liquide isotrope peut se mélanger à un très grand nombre de substances, mais dès qu'il passe à la phase liquide anisotrope, qu'il cristallise, il se produit ce qui se passe habituellement

avec les substances donnant des cristaux solides, la matière étrangères et repoussée et les cristaux liquides sont pour ainsi dire purs. Ce n'est qu'exceptionnellement que je suis parvenu, après de longs tâtonnements, à les colorer avec quelques matières colorantes, comme l'indophénol ou bleu de Java.

Mais les liquides cristallins se mélangent entre eux, ceci est inexplicable, du moins dans certaines limites. La faculté de se mélanger ou plutôt, la solubilité de l'un dans l'autre, augmente avec la température.

Deux cas peuvent se présenter :

Les cristaux liquides mélangés ont le même signe optique, c'est-à-dire qu'ils sont ou positifs ou négatifs.

a) *Mélange de cristaux liquides de même signe optique.*

Dans le cas où le mélange est formé de liquides anisotropes optiquement positifs ou optiquement négatifs, les propriétés sont intermédiaires entre celles des deux composants. Les indices peuvent être calculés comme s'il s'agissait de cristaux solides.

J'ai mesuré les mélanges de divers sels de la cholestérine et ceux de ces substances avec cyanaminocinnamate d'amyle actif qui est remarquable par sa réfringence et sa biréfringence élevées. Les indices de ce corps sont en effet les suivants :

Raie D. $n_D = 1,6689$, $n_E = 1,5490$ $n_D - n_E = 0,1190$, assez différents de ceux de série du propionate de cholestérine.

b) *Mélange de cristaux liquides positifs avec des cristaux liquides négatifs.*

La mesure des indices de réfraction des liquides anisotropes optiquement négatifs avec des liquides dont les cristaux sont positifs m'a donné des résultats inattendus

Ils se font, presque en toute proportion, avec le propionate de cholestérine et l'anisalamincinnamate d'éthyle.

Mais au lieu d'avoir des propriétés intermédiaires entre les cristaux

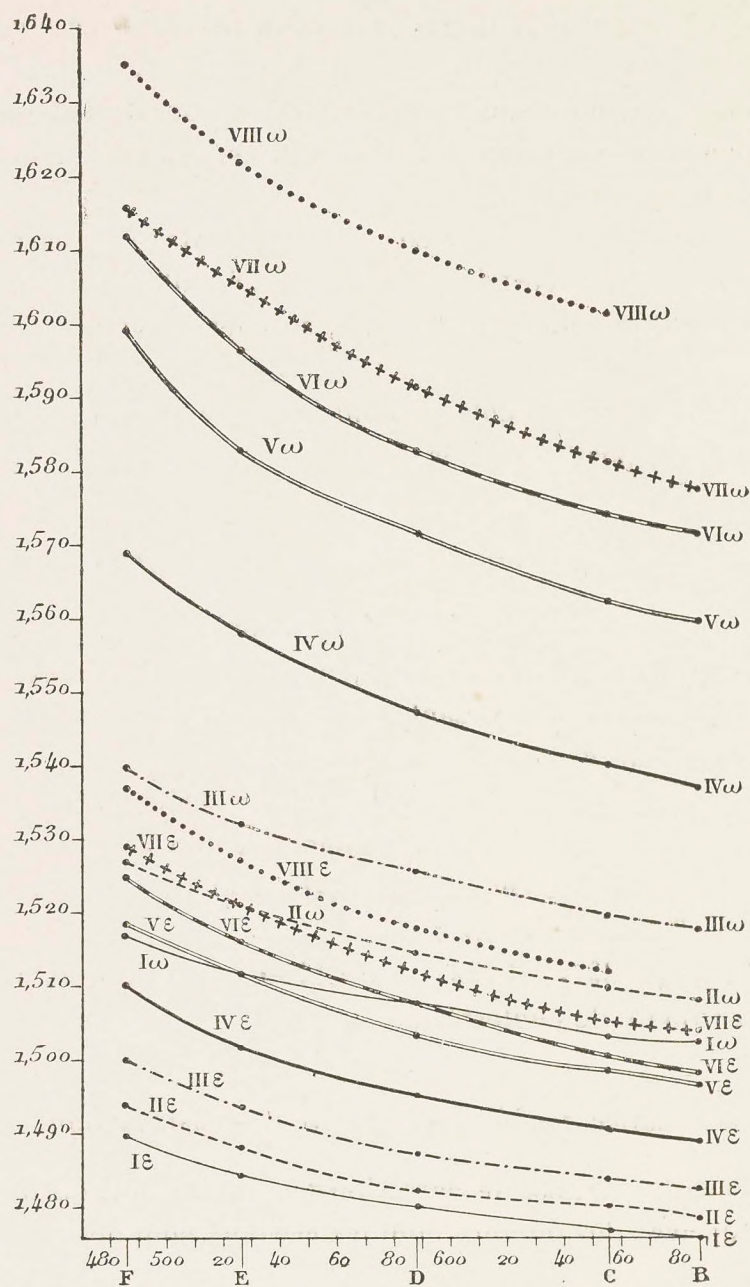


Fig. 4. — Réfringence des mélanges :

Courbes	I.	—	Propionate	13.	Anisal	1.	Courbes	V.	—	Propionate	10.	Anisal	6.
»	II.	—	»	10.	»	1.	»	VI.	—	»	10.	»	8.
»	III.	—	»	10.	»	2.	»	VII.	—	»	10.	»	10.
»	IV.	—	»	10.	»	4.	»	VIII.	—	»	6.	»	10.

isolés des deux corps, *il se produit seulement la phase dont les cristaux sont optiquement négatifs.*

Les indices de réfraction s'élèvent ainsi que la biréfringence à mesure que la quantité du corps positif s'élève comme l'indique le tableau suivant pour la raie D à 100°.

			ω	ε	$\varepsilon - \omega$
			—	—	—
Propionate de cholestérine			1,4933	1,4756	0,0177
Propionate 15.	Anisal 1		1,5066	1,4800	0,0266
» 10	» 1		1,5148	1,4824	0,0324
» 5.	» 1		1,5250	1,4874	0,0376
» 2,5.	» 1		1,5470	1,4853	0,0517
» 1,66.	» 1		1,5718	1,5042	0,0676
» 1,25.	» 1		1,5836	1,5077	0,0759
» 1	» 1		1,5915	1,5119	0,0796
» 0,6	» 1		1,6107	1,5176	0,0931

Le manque de matière ne m'a pas permis d'établir des mélanges dosés plus riches en anisal, mais j'avais constaté qu'un mélange, contenant 1/3 de propionate seulement; donne encore des cristaux optiquement négatifs. Pour que le mélange donne la phase négative, il faut élever la température au-dessus de 100°. La faculté de se mélanger augmente avec cette dernière. Les mélanges très riches en anisal, donnent deux phases liquides, anisotropes. On a en partant de la phase isotrope, les cristaux négatifs réfléchissant les couleurs du spectre et, ensuite la phase positive donnant ici des cristaux à structure conique.

c) *Indices de réfraction des cristaux de la phase négative hypothétique.*

Pour expliquer l'influence des corps donnant des cristaux liquides positifs sur la valeur des indices des cristaux liquides négatifs, j'ai supposé que ces substances présentent une phase optiquement négative se mélangeant à la phase correspondante des sels de cholestérine.

Les indices calculés de cette phase hypothétique le rapprochent, quant à la réfringence et à la biréfringence du cyanbenzalamino-

mate d'amyle. Ils sont en effet voisins de ω 1,69, ε 1,54 ; $\omega - \varepsilon = 0,15$ pour l'anisaminocinnamate d'éthyle.

Le pouvoir rotatoire est considérablement augmenté par l'addition de corps très réfringents donnant des cristaux optiquement positifs.

d) *Variation des indices de réfraction avec la température.*

Pour quelques mélanges, j'ai déterminé l'influence de la température sur la valeur des indices.

Le mélange comprenant 4 parties de propionate, deux de capri-
nate et un d'anisal *p*-amidoazotoluol m'a donné les résultats suivants pour la raie D. Les mesures ont été faites avec les différentes raies du spectre mais je les laisse de côté.

100° isotrope	1,5196		
94°	ω 1,5336	ε 1,5063	$\omega - \varepsilon$ 0,0273
85°	ω 1,5385	ε 1,5090	$\omega - \varepsilon$ 0,0295
22°	ω 1,5672	ε 1,5072	$\omega - \varepsilon$ 0,0600

En somme, l'indice extraordinaire varie peu, l'élévation énorme de la biréfringence est due aux changements de l'indice ordinaire. Il est à remarquer que l'indice du liquide isotrope est intermédiaire entre les deux indices du liquide à 94°. Le rapprochement est probablement plus grand tout à fait au voisinage du point de fusion.

Les résultats sont donc du même ordre que ceux obtenus avec des cristaux liquides purs.

La mesure des indices de réfraction m'a conduit aux conclusions suivantes :

3) CONCLUSIONS

Des nombreuses mesures que j'ai effectuées avec le plus grand soin et avec des corps relativement purs, j'ai déduit les conclusions suivantes, extraites de mon mémoire :

1° La biréfringence de la phase optiquement négative des éthers-sels de la cholestérine est à peu près double de celle du quartz.

2° La biréfringence diminue très rapidement à mesure que la température s'élève.

3° Cet abaissement est surtout dû à ce que le grand indice tombe plus rapidement que le petit.

4° Dans les substances pures ou dans les mélanges très réfringents, la diminution de la biréfringence est encore accentuée par le fait que le petit indice s'élève au lieu de diminuer avec la température.

6° Dans les mélanges des éthers-sels de la cholestérine avec des substances optiquement positives, la dispersion s'accroît avec l'indice de réfraction moyen du mélange.

7° Les mélanges des substances optiquement négatives semblent se faire en toute proportion, et leurs propriétés optiques suivent les règles de celles des mélanges isomorphes.

Cependant le caprinat de cholestérine, ajouté à un autre sel de cholestérine, se comporte, aux températures où il serait isotrope s'il était isolé, comme un corps biréfringent et non comme un corps monoréfringent.

Il se produit donc des doubles décompositions ou bien ce corps présente la surcristallisation.

8° L'addition d'une substance donnant des cristaux liquides optiquement positifs aux éthers-sels de la cholestérine augmente la biréfringence de la phase négative.

9° Bien que le pouvoir rotatoire n'ait pas été examiné dans cette note, je ferai remarquer qu'il augmente aussi avec la biréfringence et qu'on peut obtenir, avec des mélanges très biréfringents contenant peu de propionate, un pouvoir rotatoire de plusieurs milliers de degrés.

10° Pour expliquer l'influence de ces substances, donnant des cristaux liquides positifs, sur les propriétés des sels de la cholestérine, on peut admettre que ces corps peuvent présenter une phase optiquement négative, dont la réfringence et le pouvoir rotatoire sont comparables à ceux du cyanbenzalamino-cinnamate d'amyle actif. On peut supposer

aussi que les corps optiquement négatifs provoquent un arrangement particulier des molécules des cristaux positifs, de la même manière que les corps dépourvus du pouvoir rotatoire (enroulement de l'acide malonique sous l'influence des acide tartrique droit et gauche découvert par M. Wallerant).

B. — PHÉNOMÈNES DIVERS OBSERVÉS AVEC LES CRISTAUX LIQUIDES

1) PLANS DE GRANDJEAN [13]

M. Grandjean a observé que les cristaux liquides du cyanbenzalamincinnamate d'amylo actif, observés dans les fentes de clivage du mica, montrent des bandes parallèles, perpendiculaires à l'axe optique dues à l'existence de gradins. Pour expliquer le phénomène, il admet l'existence de plans équidistants dans le liquide (plans de Grandjean de G. Friedel). J'ai montré :

1° que le nombre de bandes ou gradins, pour une couche déterminée, n'est pas fixe, qu'il diminue quand la température s'élève.

2° que l'épaisseur du liquide correspondant à la même bande peut être variable.

De ces deux faits et d'autres observations, il semble que le phénomène peut être interprété autrement. Il paraît être dû à une cause superficielle, plutôt qu'à la structure du liquide biréfringent. Probablement il s'agit d'un effet dû à la contraction du liquide isotrope passant à la phase anisotrope.

2) POUVOIR ROTATOIRE ET COULEURS RÉFLÉCHIES [108]

J'ai étudié les variations du pouvoir rotatoire avec la température et par conséquent avec les modifications de la teinte réfléchie.

Le pouvoir rotatoire, d'abord très faible quand la substance réflé-

chit la teinte violette, va en augmentant à mesure que la température s'abaisse mais seulement jusqu'à une certaine limite. A l'exception des rayons violets que je n'ai pas examinés, pour chaque radiation, la substance est d'abord lévogyre et ensuite dextrogyre. Le changement de sens de la rotation n'est pas simultanée pour toutes les couleurs. Il se produit, pour chacune d'elles, au moment où la préparation les réfléchit. A cette phase, l'un des deux rayons circulaires est absorbé, il n'y a par conséquent pas de pouvoir rotatoire pour la couleur diffusée. Mais quand la teinte réfléchie est passée vers le rouge, le pouvoir rotatoire réapparaît, mais en sens inverse, et va graduellement en augmentant. Ainsi une préparation de propionate de cholestérine réfléchissant la couleur jaune, la substance est dextrogyre pour le vert et le bleu et lévogyre pour le rouge.

Les phénomènes sont les mêmes pour les sels de cholestérine purs ou contenant des substances élevant le pouvoir rotatoire.

Les observations ont été faites avec des verres de couleur, au moment des essais (1917), je n'ai pas pu me servir du monochromateur.

3) SPHEROLITES SOLIDES POSSÉDANT LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES GOUTTES ANISOTROPES DE O. LEHMANN [109]

Le cyanbenzalamincinnamate d'amyle actif donne trois modifications solides, dont deux se produisent aux dépens du liquide anisotrope obtenu à la température ordinaire aux dépens d'une solution.

Une de ces deux formes est très intéressante. Elle est constituée par de petits sphérolites polarisant circulairement la lumière. Isolés, ils ressemblent à une goutte liquide anisotrope. Ils montrent en lumière naturelle une tache obscure enveloppée d'une zone claire. Observés avec un nicol, dont la section principale est dirigée N.-S., le maximum d'absorption se produit dans les quadrants N.-E. et S.-O., comme si la section principale des fibres faisait un angle de 45° avec celle du nicol. Mais, fait inattendu pour un sphérolite, le nicol étant placé au-dessus de

la préparation *avec la même orientation*, l'absorption ne se fait plus dans les quadrants précédents, mais dans les secteurs N.-O. et S.-E., comme si le nicol avait tourné de 90° . Ce sont les propriétés d'une goutte biréfringente de *p*-azoxyanisole ou de tout autre corps analogue (première position principale).

4) SPHÉROLITES LIQUIDES ANISOTROPES OBTENUS ARTIFICIELLEMENT [91]

J'ai observé le phénomène suivant : Une pression, exercée avec la pointe d'une aiguille sur le couvre-objet d'une préparation d'une substance montrant des teintes réfléchies, chasse le liquide loin du point comprimé.

L'aiguille étant enlevée, le liquide revient pour occuper sa position primitive. Mais, pendant le mouvement, les particules sont plus ou moins parallèles à l'axe optique et non perpendiculaires comme au début. L'ensemble forme un sphérolite dont les fibres sont assez distinctes et biréfringentes.

Mais ce qui est remarquable, c'est que les fibres des 2 secteurs opposés N.E-S.O. ont une couleur différente de celles des deux autres, quand on examine le sphérolite avec un nicol. Avec les nicols croisés le phénomène est encore plus accentué.

Le phénomène est donc comparable à celui qu'on observe avec les gouttes liquides anisotropes de Lehmann et dans les sphérolites solides de cyanbenzalamino-cinnamate d'amyle que j'ai découvert.

Je les ai interprétés en admettant que les molécules en contact avec le verre sont orientées perpendiculairement à l'axe optique et que les fibres biréfringentes jouent le rôle d'un mica quart d'onde.

La connaissance des divers édifices cristallins facilitera l'interprétation des propriétés des liquides anisotropes. Pour le moment, il faut encore rassembler des faits.

5) COLORATION ARTIFICIELLE DES CRISTAUX LIQUIDES [120]

Il était intéressant de voir quelles propriétés acquièrent les cristaux

liquides colorés artificiellement. L'indophénol est une des rares matières colorantes se mélangeant en petite quantité, il est vrai, avec les liquides biréfringents appartenant à la série aromatique et avec certains sels de cholestérine. Les cristaux colorés deviennent polychroïques et l'absorption se fait suivant N_g . En outre quand le même corps donne plusieurs phases liquides, ces dernières se colorent inégalement, la plus voisine du point de fusion (isotrope) étant la plus colorée.

Il est à remarquer qu'on a un fait analogue avec les cristaux solides. L'indophénol peut se dissoudre en grande quantité dans le liquide isotrope, mais peu dans le liquide biréfringent.

6) CRISTAUX LIQUIDES DÉPOSÉS PAR UNE SOLUTION [105]

J'ai pensé pouvoir isoler la phase optiquement négative, dont je suppose l'existence pour expliquer les propriétés de certains mélanges déjà examinés p. 6, en laissant évaporer une solution des substances donnant des cristaux positifs. Les solutions sursaturées laissent, en effet, parfois déposer la substance sous une ou plusieurs formes instables. Plusieurs corps ont été étudiés à ce point de vue.

J'ai bien constaté que la plupart des corps se séparent à l'état de liquide anisotrope : anisalaminocinnamate d'éthyle, *p*-azoxyanisol, cyanbenzalaminocinnamate d'amyle actif, etc., etc. La phase est celle qui est obtenue par fusion.

Seul, l'anisalamidoazotoluol peut se déposer sous la forme biréfringente optiquement négative. Elle est très fugace et peut donner des sphérolites à enroulement hélicoïdal.

J'ai déjà fait observer que ce corps est remarquable par le nombre de modifications cristallines qu'il présente.

Le caprinate de cholestérine ne donne que la phase négative, dont le domaine de stabilité est augmenté au lieu des deux qui se produisent par fusion.

7) MESURE DU POUVOIR ROTATOIRE [108]

Les préparations de cristaux liquides de propionate de cholestérine, examinées en lumière convergente, montrent une croix dont les bras se rejoignent au centre, le pouvoir rotatoire n'est pas mis nettement en évidence, la préparation ayant à peine une épaisseur de 0 mm. 02. Mais avec un mélange de propionate de caprinate et d'anisalamidoazotoluol on peut avoir des plaques très biréfringentes et très actives montrant un anneau et pas de croix du tout ou, du moins, cette dernière n'apparaît qu'en dehors du premier anneau, tellement le pouvoir est élevé.

Pour mesurer facilement le pouvoir rotatoire, j'examine des sphérolites peu biréfringents, dont la croix noire est aussi nette que possible. La forme stable, peu biréfringente du propionate peut être utilisée. Ensuite j'intercale au-dessus de la préparation, la plaque du cristal liquide.

Les bras de la croix se déplacent et pour les ramener dans leur position primitive, il faut faire tourner le nicol, d'un certain angle. On peut aussi un mesurer directement la rotation des bras de la croix. Pour voir le sens dans lequel se fait le déplacement, dans le cas où il y a indécision, il n'y a qu'à superposer une plaque de quartz taillé perpendiculairement à l'axe dont le sens de la rotation est connu.

C. — CRISTAUX LIQUIDES OBTENUS AVEC LES NOUVELLES
SUBSTANCES

J'ai cherché à obtenir des cristaux liquides avec diverses substances, pensant trouver des corps montrant de nouveaux phénomènes, ou plutôt, des caractères fournissant des points d'appui pour une interprétation de la structure.

J'ai trouvé quelques combinaisons donnant des cristaux mous ou liquides et décrit ceux de l'acide agaricique qui n'étaient pas encore con-

nus et ceux des éthers-sels de l'ergostérine, substance voisine de la cholestérine, mais ayant des caractères bien particuliers.

1) ÉTHERS-SELS DE L'ERGOSTÉRINE [65]

Les éthers-sels de l'ergostérine, préparés par C. Tanret, diffèrent de ceux de la cholestérine. En effet, ils donnent, non pas des cristaux optiquement négatifs avec des teintes réfléchies, mais des cristaux optiquement positifs, ne possédant pas le pouvoir rotatoire. Ils apparaissent sous la forme de losanges très allongés suivant l'axe optique et ensuite semblent disparaître, comme s'ils se dissolvaient, pour donner des plages orientées perpendiculairement à l'axe optique. Leur biréfringence est beaucoup plus élevée que ceux des éthers-sels de cholestérine correspondants.

Mais ces corps peuvent donner aussi une phase optiquement négative, il suffit d'ajouter une petite quantité de *p*-azoxyanisol ou d'un corps analogue pour le mettre en évidence.

Donc, comme le caprinate de cholestérine, les propionate, butyrate, acétate d'ergostérine peuvent présenter une modification cristalline optiquement négative et une optiquement positive.

2) ACIDE AGARICQUE [115]

L'acide agaricique donne après fusion et par refroidissement, d'abord une masse molle, isotrope succédant à un liquide fluide ; il s'agit par conséquent de cristaux mous comparables à ceux de l'iodure d'argent, et une autre forme liquide peu biréfringente optiquement uniaxe et positive.

3) COMBINAISONS DE LA CHOLESTÉRINE AVEC DIVERS CORPS [60, 64, 71, 74, 77]

Avec la thiourée, la thiosinnamine, la phénylsulfo-urée, fondues sur une lame de verre avec de la cholestérine, il se produit par refroidisse-

ment des cristaux losangiques ressemblant à ceux du byturate d'ergostérine. Mais au bout d'un moment ces cristaux semblent se redissoudre, et la monoréfringence du liquide ainsi obtenu est due à ce que les molécules se sont orientées perpendiculairement à l'axe optique. Les cristaux sont optiquement positifs. Avec l'urée et la cholestérine, il se produit des sphérolites montrant en lumière naturelle un point noir au centre, correspondant à la tache grise observée avec les cristaux de *p*-azoxy-anisol.

La cholestérine, chauffée avec la glycérine, l'acide glycolique donne aussi des cristaux ayant les propriétés des précédents, aussi remarquables par la facilité avec laquelle ils forment des plages perpendiculaires à l'axe optique.

4) PHOSPHATE, LÉVULATE DE CALCIUM

Des rhomboèdres de clivage de calcite, calcinés au rouge et attaqués ensuite par l'acide orthophosphorique, dont la densité est de 1,58, s'entourent au bout d'un certain temps d'une masse molle, biréfringente, ayant la même orientation sur toute l'étendue d'une face. Au bout de quelques heures la masse anisotrope devient trouble et se transforme en cristaux de phosphate monocalcique hydraté ($\text{CaH}_4\text{P}^2\text{O}^8, \text{H}^2\text{O}$).

Des rhomboèdres de clivage de calcite naturelle peuvent aussi donner un phosphate biréfringent et mou, mais ce dernier est beaucoup plus difficile à voir. Avec l'acide lévulique, le liquide visqueux entourant le rhomboèdre est plus biréfringent que le phosphate et peut s'orienter, dans certaines conditions, de manière à donner une plage perpendiculaire à un axe optique positif.

D. — CRISTAUX MOUS

PLAGES UNIAXES PRODUITES PAR DES CRISTAUX BIAXES [82, 85]

La paraffine, l'ozocérine, la cire des abeilles, la cétine sont en cristaux relativement mous, surtout si on les porte à une température

voisine de celle du point de fusion. Comme certains éthers-sels de la cholestérine, sous l'influence de la pression ou par un mouvement convenable du couvre-objet, ces corps donnent des plages orientées perpendiculairement à l'axe optique et positives. C'est sur cette propriété que je me suis basé pour déterminer leurs indices de réfraction.

Mais, ce qui est remarquable, c'est que des cristaux biaxes, à axes optiques même assez écartés, donnent des *plages uniaxes*. Cette faculté d'orientation et de production d'une plage uniaxe est d'autant plus facile que la substance est plus voisine de son point de fusion, c'est-à-dire qu'elle est plus molle. L'uniaxie des plages observées avec certains composés de la cholestérine, que j'ai étudiés, est peut-être due à un groupement de ce genre.

APPENDICE

POLARISATION CIRCULAIRE PAR LES INSECTES A ÉCLAT MÉTALLIQUE

L'existence chez les insectes d'un phénomène analogue à celui qu'on observe avec certains cristaux liquides ou avec des sphérolites à enroulement hélicoïdal devait attirer mon attention.

La lumière réfléchie par certains insectes à éclat métallique (cétaines, scarabées, etc.) est polarisée circulairement comme un cristal liquide négatif. Toutes les parties de l'animal agissent de la même manière sur des radiations identiques.

Les rayons polarisés circulairement sont gauches à l'exception toutefois des radiations de l'extrémité rouge du spectre, qui peuvent être droites.

Donc, pour presque toutes les couleurs du spectre, le sens de la rotation est celui des rayons réfléchis par les cristaux liquides de sels de cholestérine. Pour cette propriété, l'insecte ne possède pas de plan de symétrie, mais montre un arrangement hélicoïdal comme la coquille d'un gastéropode.

Les rayons, polarisés circulairement par la cuticule des insectes, possèdent la même propriété que ceux réfléchis par réflexion des cristaux liquides. En se réfléchissant ils changent de sens et deviennent droits. L'examen simultané, avec un polariseur circulaire, de l'insecte ou d'une plaque de propionate de cholestérine, et de son image réfléchie sur une glace, montre que l'une d'elles est éteinte quand l'autre est brillante.

J'ai eu l'occasion d'observer des *Anomala ænæa*, dont les ailes étaient suffisamment transparentes pour être examinées au microscope. Avec les nicols croisés, la lumière traversant la cuticule est verte comme celle qui est réfléchie, fait qui les rapproche des cristaux liquides des sels de la cholestérine.

Tout l'animal polarisant de la même manière, comme si la cuticule qui l'enveloppe était taillée dans une seule lame de tissu polarisant les rayons circulairement, on peut faire deux hypothèses pour expliquer ce phénomène :

1° Il existe dans la cuticule une substance presque solide ayant les propriétés d'un sel de cholestérine. Les cristaux de certains mélanges visqueux polarisant circulairement la lumière, s'orientent sur la cuticule de manière que l'axe optique soit perpendiculaire à la surface de cette dernière.

2° La cuticule est formée de fibres à enroulement hélicoïdal orientées perpendiculairement à la surface de la cuticule.

La polarisation circulaire serait produite comme dans les plages composées de petits sphérolites de cholestérine enroulés.

IV

PHÉNOMÈNES DIVERS

A. — ORIENTATION DES CRISTAUX D'ESPÈCE DIFFÉRENTE

1) CHLORURE DE BARYUM ET AUTUNITE [34]

J'ai observé que les cristaux de chlorure de baryum s'orientaient sur ceux d'uranocircite, d'autunite, de chalcilite, de walpurgite et sur leurs produits de déshydratation. Avec l'uranocircite, on a même un fait curieux : L'attaque de ce minéral par l'acide chlorhydrique donne du chlorure de baryum qui se dépose sur la face du clivage en petits cristaux, très serrés les uns contre les autres, à tel point qu'on les prendrait pour des figures de corrosion ou d'accroissement à cause de leur orientation commune. En somme, l'acide chlorhydrique attaque d'abord le cristal et le protège ensuite en le recouvrant. On peut se servir de ce caractère pour reconnaître le baryum dans le minéral.

Les cristaux de chlorure de baryum (monocliniques) s'orientent sur ceux d'uranocircite ou d'autunite, de manière que leur arête pg^1 coïncide avec un des clivages rectangulaires g^1 et h^1 du minéral, g^1 du chlorure et p de l'autunite étant accolés l'un à l'autre. Les cristaux de chlorure de baryum peuvent, par conséquent, prendre quatre positions différentes. Ils sont souvent maclés suivant p et alors le plan de macle coïncide avec un des clivages de l'uranocircite.

2) IODURE D'AMMONIUM ET MICAS POTASSIQUES [130, 136]

L'orientation de l'iodure de potassium par des lames de clivage de mica est connue depuis longtemps (Frankenheim). J'ai trouvé que

l'iodure d'ammonium s'orientait beaucoup plus facilement, aussi peut-on se servir de cette orientation pour déterminer des micas même en lames microscopiques.

L'examen de l'action des différents micas sur les iodures, montre que la composition joue un rôle prédominant sur l'orientation de leurs cristaux. Les micas potassiques orientent, mais la paragonite, mica sodique, et la margarite, mica calcique, n'ont aucune action. La capacité d'orientation est en relation avec la quantité de potassium contenu dans les micas. Aussi, on a là un moyen pour reconnaître les produits d'altération ayant perdu leur potassium. La rubellane, la jefferisite, la hallité, la protovermiculite, la vermiculite, la vaalite contenant peu de potassium ou pas du tout n'orientent pas.

Les lames de mica portées au rouge perdent de l'eau et leur faculté d'orientation.

B — POLYMORPHISME

J'ai montré que plusieurs substances présentent des modifications polymorphiques qui n'étaient pas encore connues. Cela permet même de supposer que le polymorphisme est un caractère assez général. Il suffit de varier les conditions de cristallisation ou de préparation de la substance pour les faire apparaître,

Il faut naturellement que l'attention soit attirée sur leur existence, Les sphérolites à enroulement hélicoïdal peuvent très bien jouer le rôle d'indicateur. Il est ensuite aisé de déterminer les constantes et le domaine de stabilité.

La coloration artificielle permet aussi d'indiquer les modifications polymorphiques par suite de l'inégale coloration des cristaux d'espèce différente.

Je vais seulement signaler les modifications de quelques substances très communes ou remarquables par le nombre des formes.

Soufre.—J'ai étudié les diverses modifications cristallines du soufre, à l'exception du soufre rhomboédrique de Engel. J'ai constaté que le

soufre orthorhombique, le soufre monoclinique et le soufre nacré peuvent se produire simultanément à la température ordinaire par évaporation d'une solution de sulfure de carbone.

Le soufre nacré passe à la forme orthorhombique stable, sans que ses cristaux, perdent leur forme, leur transparence (transformation paramorphique).

En outre, j'ai découvert que le soufre, chauffé au-dessus de 160° et refroidi brusquement, cristallise sous la forme de sphérolites plus ou moins réguliers. Une étude précise montre que les sphérolites sont souvent constitués de fibres à enroulement hélicoïdal.

Cet enroulement est parfois même très net et il peut se produire des sphérolites avec anneaux réguliers d'inégale biréfringence.

Ce soufre correspond au soufre orthorhombique radié peu biréfringent et au soufre monoclinique radié de R. Brauns. Les deux formes appartiennent à la même modification cristalline. Le nombre des modifications polymorphiques du soufre doit être réduit.

Cyanbenzalalaminocinnamate d'amyle actif.—Quatre formes cristallines solides et une liquide biréfringente. Une des modifications (forme γ) se présente sous la forme de sphérolites ayant toutes les propriétés des gouttes liquides anisotropes de O. Lehmann.

Anisalamidoazotoluol. — Ce corps se présente au moins sous cinq états solides différents et donne deux modifications liquides anisotropes, l'une optiquement positive et l'autre optiquement négative, obtenue par évaporation d'une solution. Certaines de ces formes sont intéressantes par les différences de leur point de fusion. Ainsi le liquide anisotrope optiquement positif donne un liquide isotrope vers 40° , qui se solidifie quand on élève la température en donnant deux modifications dont le point de fusion tout en étant très différent est beaucoup plus élevé.

Antipyrine. — Fondue sur une lame de verre, elle peut donner trois modifications cristallines : 1 $^{\circ}$ Une forme stable, monoclinique, identique au produit commercial ; 2 $^{\circ}$ Une modification se produisant à froid et donnant des sphérolites à enroulement hélicoïdal. Elle fond à 109° et non à 113° comme la forme précédente. Les cristaux de cette forme peuvent

aussi se produire dans une solution aqueuse. Au contact des cristaux α , s'ils ne sont touchés que par un seul, la partie transformée a la même orientation optique sur toute son étendue, et finalement on a un cristal transparent dont les propriétés optiques ne correspondent pas du tout à sa symétrie (transformation paramorphique).

Si le cristal continue à s'accroître, les premières faces sont remplacées par des faces nouvelles en rapport avec l'orientation optique du cristal transformé. 3° Une troisième forme (γ), très instable très peu biréfringente, peut se produire à la température ordinaire. Elle est en sphérolites à enroulement hélicoïdal autour de n_m .

Vanilline. — Donne au moins quatre modifications cristallines.

1° Une forme stable (α) à laquelle appartiennent les cristaux commerciaux. Elle donne parfois des sphérolites dont l'enroulement se fait autour de n_p ;

2° Une autre forme stable (β) formant des sphérolites à très larges fibres ;

3° Une modification (γ) cristallisant dans le système orthorhombique. Les cristaux sont stables tant qu'ils sont isolés et se transforment au contact des deux formes α et β .

4° Des sphérolites tout à fait instables appartenant à une autre forme (δ).

Les couleurs d'aniline permettent, en leur donnant des teintes différentes, de distinguer ces 4 modifications.

Erythrite inactive. — Dimorphe. Une forme (α) quadratique correspond à celle dont on connaît de beaux cristaux. L'autre (β), se produisant quand la cristallation a lieu à froid, est biaxe et donne de magnifiques sphérolites à enroulement hélicoïdal, les uns enroulés obliquement autour de N_g , les autres enroulés aussi obliquement mais autour de n_m .

Cette forme reste longtemps stable à la température ordinaire, mais en élevant cette dernière elle passe à la forme α .

Erythrite droite de G. Bertrand et érythrite gauche de Maquenne. — Dimorphes. La forme instable seule donne des édifices hélicoïdaux.

Saccharine. — Dimorphe. La forme enroulée est instable.

Musc kétone. — Dimorphe. La modification instable, en sphérolites simples, passe à la forme stable en donnant des édifices hélicoïdaux. C'est le premier cas observé de la formation de ces derniers aux dépens d'une substance cristallisée.

Musc xylène, ambrethol. — Dimorphes.

Trional. — Dimorphe.

Codéine. — Cinq modifications dont une stable.

Narcotine. — Trimorphe.

Thébaïne. — Dimorphe.

Benzoate de naphthyle. Dimorphe. La forme enroulée instable a un point de fusion plus bas de 2° que l'autre forme.

Asparagine anhydre. — Trimorphe.

C. — DÉSHYDRATATION DES CRISTAUX

Les produits de la déshydratation d'un cristal peuvent : 1° ne présenter aucune orientation avec ce dernier et c'est même ce qui arrive le plus souvent ; 2° les cristaux déshydratés s'orientent sur le cristal primitif et conservent leur individualité se manifestant par leurs propriétés optiques ; 3° un autre cas peut se produire. Le cristal perd son eau, conserve sa forme extérieure, sa transparence, quelquefois la même orientation optique bien que les indices soient modifiés. L'eau peut aussi être reprise et le cristal est régénéré avec toutes ses propriétés (zéolites).

J'ai étudié la déshydratation des minéraux du groupe de l'autunite, la chalcophyllite, la goëthite, l'eisenbrucite, et dernièrement j'ai entrepris l'étude de la heulandite et celle de quelques autres minéraux. La mesure des indices de réfraction du produit déshydraté est en effet un moyen qui, dans quelques cas, permet de lever toute indécision pour déterminer un minéral microscopique.

DÉSHYDRATATION DES PLATOCYANURES [135-136].

Pour bien suivre les modifications des cristaux en voie de déshydratation, je me suis adressé d'abord à quelques platocyanures dont les di-

vers hydrates ont des couleurs différentes et caractéristiques. Ces corps ont été chauffés non seulement à l'air ou placés dans un dessiccateur ou dans le vide, mais aussi dans un liquide inerte, augmentant ainsi le domaine de stabilité de chaque hydrate. Ce domaine est modifié, pour chacun d'eux, d'une manière très inégale. Parfois, il est suffisamment étendu pour permettre de voir des modifications polymorphiques (platocyanure d'yttrium à $21 \text{ H}_2\text{O}$ dimorphe).

Un phénomène singulier se produit dans quelques cas. Par exemple, les cristaux rouges à $7 \text{ H}_2\text{O}$ de platocyanure de magnésium, chauffés dans de la paraffine fondue, de la naphthaline monobromée, etc. perdent leur belle couleur rouge en passant à l'hydrate à $4 \text{ H}_2\text{O}$. Par refroidissement, les cristaux à $7 \text{ H}_2\text{O}$ se reforment bien que l'eau ait dû se dégager. Il faut admettre que cette dernière a été adsorbée soit par le produit déshydraté, soit par la surface du liquide en contact avec ce dernier. Mais comme, quelque soit le corps inerte employé, l'hydratation se fait de la même manière, il est probable que c'est l'adsorption par le corps déshydraté qui doit jouer le rôle prédominant. G. Tammann a considéré l'hydrate de platocyanure de magnésium à $7 \text{ H}_2\text{O}$, comme ayant les propriétés des cristaux des zéolites, la quantité d'eau dépendant de la température de cristallisation. Or, j'ai constaté qu'au-dessous de 30° , il peut se produire, non seulement l'hydrate à $7 \text{ H}_2\text{O}$, mais aussi, fait inattendu, l'hydrate à $2 \text{ H}_2\text{O}$, stable seulement au-dessus de 80° . Les cristaux de ce dernier corps sont incolores, à allongement optique négatif. En passant à la forme à $7 \text{ H}_2\text{O}$, ils rougissent peu à peu, conservent leur forme et deviennent optiquement positifs comme les cristaux à $7 \text{ H}_2\text{O}$. Un examen superficiel les ferait comparer à un cristal d'une zéolite, mais une étude plus approfondie, montre qu'il se produit d'abord à leur surface des cristaux isolés très petits, qui en s'accroissant se rejoignent et finalement n'en font qu'un. Ce n'est pas un phénomène d'absorption continu, mais un passage brusque d'un hydrate à l'autre. Les résultats obtenus par Tammann proviennent de ce qu'il a déterminé l'eau du mélange des deux hydrates à $7 \text{ H}_2\text{O}$ et à $2 \text{ H}_2\text{O}$.

Un autre fait inattendu est la formation de l'hydrate à $7 \text{ H}_2\text{O}$ à une

température de 80° et au-dessus. Son apparition est tout à fait fugace. Ce fait peut être rapproché de celui observé par Smits avec l'iodure de mercure rouge se produisant en dehors de son domaine de stabilité.

D. — PSEUDOPOLYCHROÏSME [76, 83, 107]

Examinées avec un seul nicol, les fibres d'un sphérolite d'une substance incolore montrent parfois une absorption de la lumière, comme si elles étaient polychroïques. Le fait est dû, d'après G. Quincke à ce que la lumière, traversant les fentes étroites, existant entre les fibres, est polarisée rectilignement et par conséquent éteinte par le nicol convenablement orienté.

Le maximum d'absorption a lieu quand les fibres sont perpendiculaires à la section principale du nicol, ou parallèles. Cette différence serait due à la distance des fibres (G. Quincke).

J'ai constaté qu'avec des substances pures le premier cas est toujours réalisé. Il l'est aussi s'il s'agit d'un mélange de substances formant des solutions solides. Le contraire a lieu, c'est-à-dire que le maximum d'absorption se fait parallèlement à la section principale du nicol, si les corps mélangés conservent leur individualité.

Avec des mélanges convenables, on peut obtenir des polariseurs rectilignes aussi parfaits que ceux donnés par une lame d'héraphthite. Ex. : mélange de cholestérine et d'isosulfocyanure de phényle.

J'ai déjà signalé que les cristaux d'acide méconique, contenant des bulles extrêmement fines se comportent comme un polariseur.

Les sphérolites à enroulement hélicoïdal présentent souvent des anneaux avec un pseudopolychroïsme très marqué. Un cas très intéressant examiné page 53, est offert par les sphérolites d'anisalaminoazotoluol.

MINÉRAUX

PROCÉDÉS DE DÉTERMINATION DES MINÉRAUX

Toute propriété nouvelle d'un minéral fournit un caractère pour le déterminer.

J'ai eu l'occasion de donner plusieurs exemples de ce fait. Je veux rappeler seulement les procédés généraux que j'ai décrits.

1) INDICES DE RÉFRACTION [139]

Dans le cas où on a peu de substance et, surtout si la mesure doit être faite sur la même lamelle, au lieu de changer le liquide dans lequel le corps à essayer est immergé, il est préférable de chauffer un liquide jusqu'à ce que son indice soit égal à celui du minéral.

Dans ce but, j'emploie maintenant une platine chauffante formée par une lame de mica autour de laquelle est enroulé un fil de ferro-nickel.

La plaque ainsi montée est placée, après avoir été isolée, entre deux lames de cuivre dont une porte un thermomètre donnant assez exactement la température. Par ce procédé, avec l'aniline on peut déterminer un feldspath en quelques minutes.

Même, si le minéral est très biréfringent les divers indices peuvent être évalués sans changer le liquide.

2) RÉACTIONS COLORÉES [84]

Pour déterminer les acides titanique, niobique, tantalique, stannique, molybdique, etc., on utilise la coloration que donnent ces substances avec certains corps organiques, morphine, codéine, etc. Les minéraux sont préalablement attaqués par le bisulfate de potasse, le carbonate de soude, etc.

J'ai montré que cette attaque préliminaire n'est pas habituellement nécessaire. Il suffit de pulvériser très finement le minéral et de le plonger dans la solution sulfurique de morphine, de naphthol, etc. Au lieu d'employer un verre de montre, il est préférable de prendre un tube à essai lorsque l'attaque est lente. Dans l'un et l'autre cas, l'addition d'une quantité convenable d'eau à l'acide accélère la production de la coloration.

La réaction n'est pas toujours immédiate, le temps qu'elle met à se produire permet de distinguer les formes polymorphiques d'une même substance, rutil, brookite, anatase, et les minéraux contenant le même acide (sphène, keilhauite, perowskite), etc..

Aux corps organiques étudiés par L. Lévy, j'ai ajouté la papavérine donnant une couleur brune avec l'acide stannique.

3) EXAMEN MICROSCOPIQUE DE LA TRACE LAISSÉE SUR UN CORPS DUR [125]

La trace laissée par un minéral sur un disque en biscuit de porcelaine est employée pour caractériser les minéraux colorés. J'ai montré qu'en traçant avec le minéral à essayer, une raie sur le verre dépoli ou, mieux, sur une lame de quartz perpendiculaire à l'axe optique, dépolie d'un côté et suffisamment mince pour éliminer l'effet du pouvoir rotatoire, on pouvait dans beaucoup de cas déterminer les minéraux avec une quantité extrêmement faible de substance. Pour bien voir les parcelles de la trace, on la couvre d'une lamelle de verre et on intercale un liquide, ayant un indice voisin de celui de la lame, entre cette dernière et le couvre-objet.

La couleur, la transparence, les propriétés optiques peuvent être ainsi examinées. Certains minéraux sont immédiatement reconnus. Pour les autres, il est facile de faire des essais chimiques. A cause de la quantité infime de la matière formant la trace, il y a avantage à examiner les produits directs de l'attaque. Ainsi on peut reconnaître par la formation de cristaux de nitrate de plomb une parcelle de galène ne pesant pas plus de 0,00001 de milligramme. L'argent peut être aussi décelé par la formation de cristaux du nitrate.

ÉTUDE DE QUELQUES MINÉRAUX

1) MINÉRAUX DES ENCLAVES HOMOEOGÈNES DE MAYEN (Eifel) [37-41]

J'ai mesuré les indices de réfraction de tous les minéraux des enclaves et autres des roches volcaniques de Mayen et des environs : cristobalite, apatite, lito, et surtout ceux du groupe de l'haüyne-noséane. J'ai constaté que les cristaux d'haüyne sont parfois zonés, les indices variant de la périphérie au centre. Le plus souvent le cristal, au lieu de montrer des zones concentriques d'égale réfringence, est formé de deux parties placées côte à côte. Il s'agit d'un fragment d'un gros cristal.

La mesure des indices indique que le remplacement de la soude par la chaux, élève la réfringence du minéral.

Dans l'haüyne de quelques gisements, le potassium remplaçant partiellement le sodium, il en résulte un certain trouble à la règle précédente, les sels potassique étant moins réfringents que les sels sodiques correspondants.

Les cristaux d'haüyne et de noséane de la région du lac Laach, sont très rarement biréfringents. En exerçant une pression sur une face du dodécaèdre rhomboïdal, ou mieux en percutant la face, on provoque la formation de plages biréfringentes assez semblables à celles données par la blende. Mais la biréfringence est ici beaucoup plus faible.

La *réaumurite* (produit de la dévitrification du verre, d'après M. A. Lacroix) est bien un silicate de calcium et de sodium et non de la wol-

lastonite, comme l'avait supposé Bowen. La mesure des indices de réfraction indique, en effet, que ces derniers (1,54 environ) sont bien plus faibles que ceux de la wollastonite.

En outre ce minéral peut donner de gros sphérolites à enroulement hélicoïdal pouvant atteindre 7 cent. de rayon.

La *pyromorphite de Grury* (S.-et-L.) se présente en cristaux remarquables par leur radioactivité. Ils sont polychroïques, mais ne présentent pas d'anomalies optiques. Ils ne contiennent pas d'acide arsénique.

L'*apatite de Priziac* est en petits cristaux montrant des anomalies optiques. Une section perpendiculaire à l'axe hexagonal est formée de secteurs biréfringents. La valeur des indices de réfraction indique qu'il s'agit d'une apatite fluorée.

Les cristaux de *vivianite* du Guatemala provenant de l'altération d'un squelette de Mastodonte, se présentent en beaux cristaux aplatis suivant la face g^1 . A l'occasion de cette étude, j'ai mesuré les indices de réfraction du minéral, qui n'étaient pas encore connus. Je ferai remarquer ici, ayant mesuré depuis les mêmes cristaux, que les indices varient légèrement par suite de leur altération, ce qui amène le changement du signe optique du cristal.

Le *soufre* de Papandajan (Java) forme des masses stalactiformes particulières à ce gisement. La forme des cristaux est celle du soufre prismatique (forme β). Mais ce dernier a été transformé en soufre octaédrique (α).

Dans le même volcan se trouve l'*arsensulfurite*, substance amorphe composée de soufre et d'arsenic.

Dans un *grès* du Segalas (Tunisie) j'ai isolé les minéraux suivants, zircon, cassitérite, rutile, tourmaline, grenat avec figures de corrosion, hornblende, mica, spinelle, limonite, hématite, ilménite, cuivre natif, or et argent natifs et quelques paillettes d'un minéral à éclat métallique, enrobé dans la limonite. La quantité de substance était trop faible pour le déterminer, cependant j'ai pu constater quelques propriétés communes avec le bismuth natif.

L'étude des échantillons de roche recueillis en Abyssinie par

M. Ch. Michel m'a montré que toute la région d'Addis-Abeba était volcanique. Les laves sont constituées par des labradorites, des basaltes (M Toké), des phonolites (M^e Goré) contenant des microlites d'olivine, ce qui est assez rare.

Au confluent du Birbir et du Baro, la région est granitique.

Dans un lot d'objets taillés provenant de Tombouctou j'ai constaté l'existence de deux minéraux qu'on n'a pas encore trouvés en Afrique ou du moins à l'état macroscopique : l'*amazonite* et la *lazulite*.

2) IDENTITÉ DE LA LIMONITE FIBREUSE ET DE LA GOËTHITE [133].

Les recherches physico-chimiques faites ces dernières années sur les hydrates de sesquioxyde de fer, tendent à montrer qu'il n'existe qu'un hydrate $\text{Fe}^2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ce composé, comme l'a montré M. A. Lacroix, est dimorphe : goëthite et lépidocrocite. En me basant sur les modifications des propriétés optiques de la goëthite, sous l'influence de la chaleur, j'ai pu constater que tous les échantillons de limonite fibreuse étaient de la goëthite impure.

L'*eisenbrucite* connue autrefois sous le nom de nacrite, n'est pas une variété de brucite ferrique, mais bien un minéral carbonaté du groupe de l'hydrotalcite répondant à la formule $\text{CO}_2, 7 (\text{Mg}, \text{Fe}) \text{O}, 10 \text{H}_2\text{O}$. Elle est uniaxe, optiquement négative, alors que la brucite est positive.

3) DÉSHYDRATATION DE LA HEULANDITE [138].

Dans ces dernières années, on s'est beaucoup occupé de la déshydratation des zéolites pour établir sous quelle forme se trouvait l'eau mobile. J'ai repris cette étude après avoir examiné ce qui se produisait avec les différents hydrates des platocyanures.

La déshydratation de la heulandite a été faite dans l'air et dans un liquide inerte. Les produits déshydratés à la même température sont tout à fait différents, le liquide retardant le dégagement de l'eau.

En traitant d'une manière appropriée les lames de clivage de la heulandite, on peut faire apparaître, là où ils n'existaient pas auparavant, des secteurs d'une égale biréfringence correspondant aux diverses faces de la zone perpendiculaire au plan de symétrie. En outre dans chaque secteur, il se produit une série de bandes très régulières, plus ou moins larges et parallèles à l'intersection de g^1 avec la face servant de base au secteur. Elles ressemblent beaucoup aux bandes maclées des feldspaths. Ce sont des zones d'accroissement contenant des matières étrangères et ayant chacune des propriétés optiques particulières.

Les propriétés optiques de la heulandite pure sont modifiées par la présence de matières étrangères, la perte d'eau et l'action de la chaleur.

Les cristaux de *chalcophyllite* peuvent être déshydratés sans perdre leur transparence. L'ellipsoïde optique conserve son orientation, c'est-à-dire que la lame de clivage montre toujours l'image d'un cristal uniaxe négatif. J'ai désigné cette modification *métachalcophyllite*.

L'*uronocircite* se comporte comme l'autunite et n'en diffère que par quelques détails.

La vivianite, l'érythrite, le cabrerite deviennent isotropes en perdant leur eau.

4) PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE QUELQUES MINÉRAUX ARTIFICIELS [133]

J'ai mesuré les indices de réfraction et examiné les propriétés optiques de tous les produits artificiels que j'ai pu me procurer. Ils ont été préparés par Ebelmen, H. Sainte-Claire Deville, Debray, Hautefeuille, etc.

Je veux attirer l'attention sur les propriétés de quelques corps dont les propriétés optiques diffèrent de ceux de la série isomorphe à laquelle ils appartiennent.

Ainsi les cristaux de Cr^2O^3 , sont optiquement positifs alors que ceux de l'hématite et du corindon sont négatifs. Ceux de l'apatite chlorée strontianifère et de la mimétite barytique sont aussi optiquement positifs, au lieu d'être négatifs comme ceux du groupe de l'apatite.

Les cristaux de monétite artificielle, préparés par de Schulten, m'ont permis de déterminer les indices de réfraction de l'espèce minérale. Ceux qui ont été donnés pour la monétite naturelle correspondent à ceux du gypse.

5) COLORATION ARTIFICIELLE DES MINÉRAUX [58]

Pour décider entre les deux théories physique et chimique de la teinture des fibres végétales et animales, W. Suida s'est appuyé sur des recherches faites sur la coloration de certains minéraux par les couleurs d'aniline. Pour cet auteur la coloration des minéraux dans ces conditions serait due à un phénomène chimique.

En colorant des minéraux du groupe de la serpentine, j'ai constaté qu'il s'agissait au contraire d'un phénomène purement physique, ces substances cristallisées pouvant se colorer aussi bien par des couleurs acides que par des couleurs basiques. J'ai eu l'occasion de constater que les cristaux colorés devenaient polychroïques et qu'ils suivaient la loi de Babinet.

La quantité de substance adsorbée peut atteindre 1/180 dans une solution au 1/2000 de bleu de méthylène.

6) INDICES DE RÉFRACTION DES CARBONATES RHOMBOÉDRIQUES [106-116]

Avec le réfractomètre à réflexion totale, j'ai déterminé les indices des divers échantillons que j'ai pu me procurer. A part la calcite, les divers membres de la série des carbonates rhomboédriques ont des indices de réfraction très variables, à cause des différences dans la composition chimique.

En outre, les cristaux ne sont pas homogènes; ils montrent des zones concentriques invisibles, mais pouvant être mises en évidence par la détermination des indices de réfraction.

Les dolomies, ankérites et sidérites des filons métallifères sont remarquables à ce point de vue. Ce fait explique la disconcordance des résultats analytiques publiés par les divers auteurs.

J'ai calculé les indices des dolomies et des ankérites en fonction de la composition chimique et ai obtenu des nombres très voisins de ceux fournis par la mesure directe. Des indices de réfraction mesurés, on peut donc déduire facilement la composition chimique.

ORIENTATION COMMUNE DU GRAPHITE ET DES OXYDES GRAPHITIQUES [126]

Le graphite, bien qu'il ait toujours été considéré comme un corps absolument opaque, m'a donné des lames de clivage suffisamment transparentes pour être observées au microscope. Ces lames montrent, en lumière convergente, une croix noire, permettant de voir que le cristal est uniaxe et optiquement négatif.

J'ai suivi sous le microscope leur transformation en oxyde graphitique. Ce dernier qui a été l'objet de nombreux travaux, en particulier de Berthelot et de Moissan, est considéré comme étant à l'état cristallin par les uns et à l'état amorphe par les autres, qui admettent que la biréfringence est due à des phénomènes d'adsorption.

D'après mes observations, les propriétés de l'oxyde graphitique et de tous les dérivés du graphite, doivent être ramenées à celles de ce dernier corps.

En effet, toujours le cristal primitif et ses transformations restent uniaxes et optiquement négatives et lorsque l'oxyde graphitique se détruit par déflagration, les lamelles de graphite réapparaissent de nouveau ; le phénomène est réversible.

Ce fait peut être rapproché de celui qui a été constaté dans quelques minéraux. Ainsi, d'après Fouqué, les lames de clivage de biotite, peuvent perdre graduellement leurs composants, à l'exception de la silice et cependant elles restent toujours négatives.

RELATION ENTRE LE FACIÈS DES CRISTAUX ET LEUR POUVOIR DÉTECTEUR [134]

D'après mes observations, les cristaux bons détecteurs de galène sont en octaèdres, alors que ceux de pyrite, ayant la même propriété,

sont en cubes, en dodécaèdres pentagonaux ou avec ces deux formes combinées.

Ce sont justement les cristaux ayant un faciès, que j'ai attribué autrefois à la présence de matières étrangères, qui redressent le courant. En effet, les cristaux de galène pure sont en cubes et ceux de pyrite en octaèdres. Ce sont des mauvais détecteurs.

M. Pélabon ayant montré qu'on obtenait un détecteur en déposant une couche mince d'un diélectrique sur un métal bon conducteur, j'ai attribué le pouvoir détecteur des cristaux à la présence dans ces derniers de couches minces d'un diélectrique, analogues à celles formées par les matières colorantes dans les cristaux, l'ensemble constituant probablement un cristal mixte. La blende paraît, dans certains cas, être la matière étrangère réalisant un détecteur avec la galène.

J'ai essayé, depuis ma publication sur ce sujet, les cristaux d'autres sulfures. Les résultats confirment mon interprétation.

Naturellement, les matières modifiant le faciès des cristaux de galène et de pyrite ne sont pas tous des diélectriques.

Un cristal octaédrique de galène, par exemple, peut ne pas détecter, mais c'est parmi les cristaux octaédriques qu'il faut chercher les détecteurs.

LISTE DES TRAVAUX DE MINÉRALOGIE

PAR

ORDRE CHRONOLOGIQUE

1894

1. Utilisation du polychroïsme produit artificiellement pour l'observation des anomalies optiques dans les substances pseudocubiques. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XVII, p. 12.
2. Groupement des cristaux de nitrate de plomb. *Bull. Soc. fr. de Min.*, p. 127.

1895

3. Note préliminaire sur un nouveau mode de production du phénomène de la double réfraction dans les cristaux cubiques. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XVIII, p. 107.
4. Sur la production des faces secondaires dans les cristaux cubiques. *Bull. Soc. fr. de Min.*, p. 141.
5. Sur les minéraux de Saint-Pierre-d'Allevard. *Bull. Mus. Hist. nat.*, 1895, p. 215.
6. Sur la coloration artificielle des cristaux. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 282.

1896

7. Sur la production artificielle de la macle des spinelles dans les cristaux de nitrate de plomb. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XIX, p. 431.

8. Sur les figures de corrosion des cristaux. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 34.
9. Sur le pléochroïsme des corps pseudocubiques. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 203.
10. Histoire Naturelle de la France. Minéralogie. Deyrolle, éditeur.
1 vol. avec 18 pl. en couleur.
- 10^{bis}. Les Pierres précieuses. 1 br. in-8°. H. Gautier, éditeur.

1897

11. Sur la tétartoédrie de la calcite. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 59.

1898

12. Sur la vitesse d'attaque des différentes faces de la calcite par les acides. *Bull. Mus. Hist. nat.* p. 113.

1900

13. Sur la coloration artificielle des cristaux. *Bull. Soc. fr. Min.*, t. XXIII, p. 211.

1901

14. Sur les faces de dissolution de la calcite et sur les figures de corrosion des carbonates rhomboédriques. *Bull. Soc. fr. Min.*, t. XXIV, p. 326.
15. Sur les figures d'efflorescence. *Bull. Soc. fr. Min.*, t. XXIV, p. 474.
16. Sur les figures de corrosion. *Bull. Mus. Hist. nat.*
17. Sur les échantillons de roche d'Abyssinie. *Bull. Mus.*, p. 27.

1902

18. Sur les bandes biréfringentes provoquées par la pression avec rupture des faces sur les cristaux cubiques. *Bull. Soc. fr. Min.*, t. XXV, p. 154.

19. Contribution à l'étude de la formation et de l'accroissement du cristal. *Bull. Soc. fr. Min.*, t. XXV, p. 258.
20. Sur l'apatite de Priziac. *Bull. Soc. fr. Min.*, t. XXV, p. 359.
21. Sur les figures de décomposition des cristaux. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 138.
22. Sur l'accroissement des cristaux. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 227.
23. Sur la double réfraction accidentelle des cristaux cubiques. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 481.
24. Nouveau procédé d'observation en lumière convergente. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 571.
25. Sur les constances capillaires des faces cristallines. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 572.

1903

26. Sur quelques propriétés de la heulandite. *Bull. Soc. de Min.*, t. XXVI, p. 179.
27. Sur les faces vicinales. *Bull. Mus. Hist. Nat.*, p. 374.
28. Sur la vivianite du Guatémala produite aux dépens d'ossements. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 416.
29. Sur les conditions de formation et d'accroissement des cristaux naturels. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 438.
30. Sur la coloration artificielle des zéolites. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 430.

1904

31. Contribution à l'étude des faces cristallines (faces vicinales). *Bull. Soc. fr. Min.*, t. XXVIII, p. 6.
32. Sur la vivianite. *Bull. Soc. fr. Min.*, t. XXVIII, p. 212.
33. Sur les faces cristallines. *Bull. du Congr. des Sociétés savantes*, p. 159, Paris.
34. Sur les produits de déshydratation de la chalcophyllite et de l'uranocircite. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 136.
35. Sur les formes anormales de l'acide picrique. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 411.

- 36. Sur les anomalies de forme des cristaux. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XXVII, p. 235.
- 37. Sur la cristobalite de Mayen. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XXVII, p. 242.
- 38. Sur l'accroissement des cristaux de thymol. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XXVII, p. 253.
- 39. Sur les produits de déshydratation de quelques phosphates et leur orientation sur le chlorure de baryum. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XXVII, p. 282.

1905

- 40. Sur les états cristallins du soufre. *Bull. Soc. fr. Min.*, t. XXVIII, p. 157.
- 41. Sur les minéraux des enclaves de Mayen. *Bull. Soc. fr. Min.*, t. XXVIII, p. 184.
- 42. Sur la syncrystallisation de deux substances différentes. *Bull. Soc. fr. Min.*, t. XXVIII, p. 180.
- 43. Les minéraux uranifères et leurs gisements. *Le Radium*, t. II, p. 89.
- 44. Sur les états cristallins du soufre et la transformation du soufre mou en soufre solide. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 500.
- 45. Sur des échantillons de soufre de Papandayan rapportés par M. Bois. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 512.
- 46. Sur la coloration artificielle des cristaux d'acide phtalique. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XXVIII, p. 286.
- 47. Cristaux liquides et liquides cristallins. *Rev. générale des Sciences*, t. XVI, p. 983.
- 48. Influence des matières colorantes d'une eau-mère sur la forme des cristaux qui s'en déposent (acide phtalique). *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CXLII, p. 219.
- 49. Sur l'état des matières colorantes dans les cristaux colorés artificiellement. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CXLII, p. 936.

1906

- 50. Sur les cristaux isomorphes des nitrates de baryte et de plomb. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CXLIII, p. 776.
- 51. Sur les figures de corrosion. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CXLIII, p. 1171.
- 52. Sur la pyromorphite d'Issy-l'Evêque (Saône-et-Loire). *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XXIX, 56.
- 53. Sur l'allanite de Jersey. *Bull. Soc. fr. d. Min.*, t. XXIX, p. 55.
- 54. Sur la dureté des cristaux. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 67.
- 55. Les gisements d'urane de Joachimsthal. *Le Radium*, t. III, p. 1.
- 56. Les gisements d'urane de la Saxe. I. Freyberg. *Le Radium*, t. III, p. 13. II. *Le Radium*, t. III, p. 167.
- 57. Isomorphous crystals of the nitrate of barium and lead. *Chem. News*, London, t. XCIV, p. 269.

1907

- 58. Sur la coloration artificielle des minéraux. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. XCLIV, p. 761.
- 59. Sur l'emploi des matières modifiant les formes dominantes d'un cristal en voie d'accroissement, pour déterminer la symétrie cristalline. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CXLV, p. 378.
- 60. Sur les cristaux liquides de deux composés nouveaux de la cholestérine. *C. R. Acad. d. Sc.*, t. CXLV, p. 732.
- 61. Sur la reproduction artificielle de la barytine, de la célestine, de l'anglésite et sur leurs mélanges isomorphes. *C. R. Acad. d. Sc.*, t. CXLV, p. 877.
- 62. Sur les indices de réfraction de quelques substances. *Bull. Soc. de Min.*, t. XXX, p. 104.
- 63. Sur les anomalies optiques de la bromargyrite. *Bull. Soc. de Min.*, t. XXX, p. 266.

1908

- 64. Sur les édifices hélicoïdaux. *C. R. Acad. d. Sc.*, t. CXLVI, p. 289.

- 65. Sur les cristaux liquides des éthers-sels, de l'ergostérine. *C. R. Acad. d. Sc.*, t. CXLVII, p. 498.
- 66. Sur les modifications des formes dominantes des cristaux et sur les solutions solides. *C. R. Acad. d. Sc.* t. CXLVII, p. 632.
- 67. Sur le faciès des cristaux naturels. *C. R. Acad. d. Sc.*, t. CXLVII, p. 485.
- 68. De l'emploi des matières colorantes pour la détermination de quelques problèmes de physique moléculaire. *Congrès des Sociétés Savantes*, Paris.
- 69. Sur les sphérolites de cholestérine. *Bull. Mus. Hist. nat.*, p. 415.

1909

- 70. Les cristaux liquides. *Revue scientifique*, p. 33.
- 71. Sur les cristaux liquides des composés de la cholestérine et de l'ergostérine. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XXXII.
- 72. Sur la reproduction artificielle de la barytine, de la célestine, de l'anglésite, de l'anhydrite et de l'hydrocyanite et sur les modifications de leurs formes dominantes. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XXXII, p. 159.
- 73. Contribution à l'étude des sphérolites, édifices hélicoïdaux (pseudopolychroïsme). *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XXXII, p. 422.
- 74. Les cristaux liquides des combinaisons de la cholestérine et de l'ergostérine avec l'urée. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XXXII, p. 438.
- 75. Note préliminaire sur la composition minéralogique d'un grès tunisien. *Bull. Muséum*, p. 130.
- 76. Sur le pseudopolychroïsme des sphérolites. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. XCLIX, p. 456.
- 77. Sur les cristaux liquides des combinaisons de la cholestérine et de l'ergostérine avec l'urée. t. *C. R. Ac. d. c.*, p. 608.
- 78. Sur une nouvelle substance très fluorescente dérivée de la phystigmine. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. XCLIX, p. 852.

- 79. Sur le polychroïsme des cristaux colorés artificiellement. *C. R. Ac. d. Sc.*, CXLIX, p. 1004.
- 80. Les recherches de Van't Hoff sur les dépôts océaniques. *Rev. gén. d. Sc.*, t. XX, p. 814.
- 81. La formation, l'accroissement et le faciès des cristaux. *Revue Scient.*, p. 74.

1910

- 82. Sur les cristaux liquides mous et sur la mesure des indices de réfraction. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLI, p. 532.
- 83. Influence des matières étrangères dissoutes dans l'eau-mère sur le faciès des cristaux d'acide méconique et sur le pseudopolychroïsme. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLI, p. 1134.
- 84. Sur la détermination des minéraux par les réactions colorées. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XXXIII, p. 324.
- 85. Sur les cristaux mous. *Bull. Soc. fr. d. Min.*, t. XXXIII, p. 326.

1911

- 86. The formation, growth and habit of crystals. *Ann. Rep. Smithsonian Institution*, p. 271.
- 87. Recherches récentes sur le faciès des cristaux. O. Hermann, édit.
- 88. Sur les indices de réfraction des cristaux liquides. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLIII, p. 575.
- 89. Sur les édifices hélicoïdaux. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLIII, p. 685.
- 90. Sur les indices de réfraction des cristaux liquides mixtes. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLIII, p. 1158.

1912

- 91. Sur la polarisation circulaire des cristaux liquides. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLIV.
- 92. De l'influence de la vitesse d'attaque de la calcite par les acides sur la forme des figures de corrosion de ce minéral. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLV, p. 547.

93. Sur la polarisation circulaire des cristaux liquides et sur le pouvoir rotatoire. *Congrès des Sociétés savantes*, Paris, 1912.
94. Sur le polychroïsme des cristaux de sulfate de potassium colorés artificiellement. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLV, p. 649.

1913

95. Sur quelques composés de la cholestérine donnant des cristaux liquides. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLVI, p. 149.
96. Sur le polymorphisme de la codéine, de la thébaïne, de la narco-tine et sur un nouveau type de sphérolites. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLVII, p. 116.
97. Sur les cristaux liquides mixtes. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLVII, p. 1446.
98. Sur les modifications de forme des cristaux de quelques corps colorés artificiellement pendant leur accroissement. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLVII, p. 1531.

1914

99. Sur les faces de dissolution de la dolomite. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLIX, p. 486.
100. Sur les macles artificielles de l'étain. *C. R. Ac. d. Sc.*, p. 680.

1915

101. Recherches sur les cristaux de salmiac et de sel, imbibés de matières étrangères pendant leur accroissement. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XXXVIII, 1915, p. 149.

1916

102. Sur l'accroissement des cristaux. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLXII, p. 471.
103. Sur une modification cristalline du soufre se présentant en sphérolites à un enroulement hélicoïdal. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLXII, p. 554.

104. Polarisation circulaire produite par les sphérolites à enroulement hélicoïdal. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLXII, p. 764 et *Ann. de Physique*, t. VI, p. 356.
105. Sur les liquides cristallins obtenus par évaporation d'une solution. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLXIII, p. 392.

1917

106. Sur les indices de réfraction des carbonates rhomboédriques. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLXIV, p. 47.
107. Sur une nouvelle propriété des sphérolites à enroulement hélicoïdal. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLXIV, p. 355.
108. Sur le pouvoir rotatoire des cristaux liquides. *C. R. Ac. d. Sc.* t. CLXIV, p. 405.
109. Sur le polymorphisme de quelques substances (cristaux liquides, sphérolites à enroulement hélicoïdal). *Bull. Soc. fr. de Min.* t. XL, p. 5.
110. Sur les propriétés optiques du platinocyanure de magnésium. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XL, p. 177.

1918

111. Les minéraux du grès de Segalas (Tunisie). *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XLI, p. 33.
112. Sur les objets taillés provenant de Tombouctou. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XLI, p. 38.
113. Sur la rupture des glaces et des vitres par les explosions. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XLI, p. 65.
114. Coloration artificielle des sphérolites à enroulement hélicoïdal et distinction des modifications polymorphiques par la couleur acquise. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XLI, p. 198.

1919

115. Les cristaux liquides de l'acide agaricique. *C. R. Ac. d. Sc.*, t. CLXVIII, p. 277.

116. Sur les indices de réfraction des carbonates rhomboédriques. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XLII, p. 88.

1921

117. Sur les couleurs d'interférence produites par les lames cristallines minces. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXII, p. 694.
118. Sur la coloration artificielle des cristaux obtenus par solidification d'une substance fondue et sur la diffusion cristalline. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXII, p. 1299 et *C. R. du Congrès des Soc. Sav.*, 1921, p. 126.
119. Sur la recristallisation produite par recuit. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXIII, p. 1087.

1922

120. Sur les cristaux liquides de phosphate de calcium. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXIV, p. 1115.
121. Action de la chaleur sur les sphérolites à enroulement hélicoïdal. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXV, p. 973.
122. Sur le polymorphisme de l'antipyrine, de la vanilline et des érythrites. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXV, p. 1414.

1923

123. Sur les cristaux liquides de l'anisal-p-amidoazotoluol. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXVI, p. 907.
124. Sur les plans de Grandjean. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXVII, p. 1923.
125. Sur la détermination des minéraux par l'examen microscopique de leur trace laissée sur un corps dur. *C. R. Ac. des Sc.*, t. CLXXVII, p. 960.
126. Sur les propriétés optiques du graphite et de l'oxyde graphitique. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXVII, p. 1123.

1924

127. Orientation des cristaux d'iodure d'ammonium par les lames de clivage des micas. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXIX, p. 856.
128. Sur la polarisation circulaire de la lumière réfléchiée par les Insectes. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXIX, p. 1448.
129. Sur quelques propriétés du graphite. *C. R. du Congrès des Soc. Savantes*, 1924, p. 163.

1925

130. Sur les modifications des faces des cristaux par suite de leur syncristallisation avec une matière étrangère dissoute dans l'eau-mère. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXX, p. 378.
131. Sur les sphérolites de réaumurite à enroulement hélicoïdal. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXCX, p. 1853.
132. Propriétés optiques de quelques minéraux artificiels. *C. R. du Congr. des Soc. Sav.*, 1925, p. 402.
133. Sur l'identité de la limonite fibreuse avec la goëthite. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXXI, p. 192.

1926

134. Sur la détection et le faciès des cristaux de galène et de pyrite. *C. R. de l'Acad. des Sc.*, t. CLXXXII, p. 143.

1927

135. Sur la déshydratation et l'hydratation de quelques platocyanures. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXXIV, p. 383.
136. Sur la formation à l'état instable de deux hydrates de platocyanure de magnésium. *C. R. Ac. des Sc.*, t. CLXXXIV, p. 527.
137. Sur l'enroulement hélicoïdal d. les cristaux. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. CLXXXIV, p. 1565.
138. Déshydratation de la Heulandite. *Congr. d. Soc. savantes*, 1927, (Sous presse.)
-

139. Mesure des indices de réfraction d'un solide par immersion dans un liquide porté à une température déterminée. *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XLV, 1922, p. 89.
140. Les modifications du faciès des cristaux. *Revue générale des Sciences*, vol. 37, 1926, p. 357.
141. Sur les mélanges isomorphes. *C. R. de l'Acad. des Sc.*, 1918, t. CLXVII, p. 491.
-

Description des espèces minérales nouvelles, dans le *Bull. de la Soc. fr. de Min.*, de 1895 à 1920.

Analyse des travaux étrangers de minéralogie et de cristallographie, dans le *Bull. de la Soc. fr. de Min.*, de 1894 à 1903.

142 coloration artif. uille $\rightarrow$ sphérolites à enroulement fibroïdes
C. R. de l'Acad. des Sc. t. 167 1918

143) Coloration artificielle des ~~sphérolites~~ cristaux liquides
C. R. de l'Acad. des Sc. t. 167 1918

TABLE DES MATIÈRES

Titres.....	5
Travaux scientifiques.....	7
Aperçu général.....	7
I. — Cristallogénèse.....	19
A. — <i>Accroissement du cristal.....</i>	19
B. — <i>Modifications du faciès des cristaux.....</i>	23
<i>Influence des matières étrangères dissoutes dans l'eau-mère.....</i>	24
1. — Solutions solides.....	25
2. — Cristaux mixtes.....	36
C. — <i>Mélanges isomorphes.....</i>	42
D. — <i>Destruction du cristal.....</i>	44
II. Edifices hélicoïdaux.....	47
III. — Cristaux mous et liquides.....	59
A. — <i>Mesure des indices de réfraction.....</i>	59
B. — <i>Phénomènes divers observés avec les cristaux liquides.....</i>	66
IV. — Phénomènes divers.....	76
Orientation des cristaux d'espèce différente.....	76
Polymorphisme.....	77
Déshydratation des cristaux.....	80
V. — Minéraux.....	83
Procédés de détermination des minéraux.....	83
Etude de quelques minéraux.....	85
Liste des Travaux de Minéralogie par ordre chronologique.....	92

